

**EMIL
BURZO**

FIZICA FENOMENELOR MAGNETICE

Vol. II

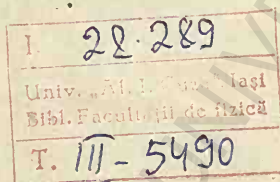


138419
B.C.U. - IASI

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA
1981

Physics of magnetic phenomena
Vol. II

Физика магнитных явлений
Том II



CUVÎNT ÎNAINTE

Pe parcursul volumului II al lucrării „Fizica fenomenelor magnetice”, analizăm comportarea materialelor ordonate magnetic. Plecînd de la faptul că tipul de ordine magnetică cît și împărțirea în subrețele este rezultatul cerinței de a avea un minim în energia cristalului, pentru un sistem dat de interacții magnetice, discutăm proprietățile materialelor feromagnetice, antiferomagnetice, ferimagnetice cît și a celor cu o structură magnetică mai complicată. Modelele ce descriu comportarea materialelor ordonate magnetic sînt prezentate într-o concepție unitară, reliefind legăturile între diferitele descrieri cît și condițiile în care acestea conduc la aceleași previziuni. Analiza teoretică este exemplificată cu date experimentale reprezentative, fapt ce permite evidențierea limitelor modelelor cît și a domeniilor de utilizare ale acestora. Trecem de asemenea în revistă proprietățile fizice ale unor clase reprezentative de materiale magnetice.

Spațiul afectat lucrării nu a permis analiza detaliată a întregii problematice și ca atare, în aceste situații, discutăm doar calitativ unele aspecte fundamentale prezentînd apoi concluziile finale.

Pe parcursul expunerii ne referim la problematica dezvoltată în volumul I al lucrării, preluînd rezultatele deja stabilite.

Mă folosesc de acest prilej pentru a reînnoi mulțumirile mele și a-mi exprima recunoștința acad. prof. I. Ursu pentru îndrumările, sprijinul și încurajările primite pe parcursul redactării materialului.

Sînt recunoscător colectivului Editurii Academiei pentru interesul și colaborarea fructuoasă în editarea lucrării.

Autorul

CUPRINS

VII.	MODELE ÎN FEROMAGNETISM	10
VII.1.	Probleme generale	10
VII.2.	Hamiltonianul de schimb Heisenberg	14
VII.3.	Modelul Ising	21
VII.4.	Modelul cîmpului molecular	24
VII.4.1.	Cîmpul molecular	24
VII.4.2.	Variația cu temperatura a coeficienților cîmpului molecular	33
VII.5.	Metode de calcul al proprietăților magnetice utilizînd conceptul de cîmp efectiv	35
VII.6.	Unde de spin	38
VII.6.1.	Descrierea fenomenologică a undelor de spin	38
VII.6.2.	Teoria semiclassicală a undelor de spin	39
VII.6.3.	Formalismul Holstein—Primakoff	40
VII.6.4.	Variația cu temperatura a magnetizării și a căldurii specifice	45
VII.6.5.	Corecții de ordin superior	47
VII.6.6.	Interacții între undele de spin	47
VII.6.7.	Renormarea undelor de spin	49
VII.6.8.	Comparație cu datele experimentale	52
VII.7.	Metoda dezvoltării în serie. Comportarea în vecinătatea punctului Curie	52
VII.8.	Rezolvarea hamiltonianului Heisenberg folosind metoda funcțiilor Green	56
VII.9.	Interacții indirecte prin intermediul electronilor de conducție	61
VII.9.1.	Hamiltonianul de interacție $s-d$ (f)	61
VII.9.2.	Interacții de tip RKKY	63
VII.9.3.	Integrarea de schimb	69
VII.10.	Modele de bandă ale feromagnetismului	69
VII.10.1.	Probleme generale	69
VII.10.2.	Modelul Stoner al feromagnetismului	70
VII.10.3.	Modelul Hubbard	89
VII.10.4.	Unde de spin în sisteme metalice	93
VII.10.5.	Rezultatele experimentale. Curba Slater-Pauling	95
VII.11.	Modele ce descriu atât trăsături de bandă cît și localizate	99
VII.11.1.	Probleme generale	99
VII.11.2.	Momente localizate în model de bandă	100

VII.11.3.	Modelul Zener modificat al feromagnetismului	101
VII.11.4.	Modelul Stearns	102
VII.12.	Proprietățile magnetice ale aliajelor diluate: modelele Friedel, Anderson și Wolff	104
VII.12.1.	Aliaje magnetice diluate	104
VII.12.2.	Modelul Friedel	105
VII.12.3.	Modelul Wolff	115
VII.12.4.	Modelul Anderson	116
VII.12.5.	Comparație între modele	121
VII.13.	Efectul Kondo	123
VII.13.1.	Probleme generale	123
VII.13.2.	Hamiltonianul de schimb $s-d$ în aproximația Born de ordinul doi	125
VII.13.3.	Relația între hamiltonianul Anderson și Kondo	130
VII.13.4.	Metode de ridicare a divergenței la temperaturi scăzute	131
VII.13.5.	Starea fundamentală	133
VII.13.6.	Rezultate experimentale	135
VII.14.	Fluctuații de spin	144
VII.14.1.	Modelul fenomenologic	144
VII.14.2.	Modelul fluctuațiilor de spin localizate	148
VII.14.3.	Fluctuații de spin omogene în compuși intermetalici ai actinidelor	153
VII.15.	Modelul „aproximația bazată pe configurații ionice”	154
VII.16.	Sticle de spin. Micromagneți	159
VII.17.	Aproximația potențialului coerent la studiul proprietăților magnetice ale aliajelor	167
VII.17.1.	Considerații generale	167
VII.17.2.	Potențialul coerent	168
VII.17.3.	Modelul unibandă	171
VII.17.4.	Aplicații în studiul aliajelor binare	174
VII.17.5.	Studii efectuate utilizând modelul APC	178
VII.18.	Modelul fenomenologic al momentului dependent de configurația atomică locală.	179
VII.19.	Observații generale privind modelele în feromagnetism	182
	Bibliografie	184
VIII. ANTIFEROMAGNETISMUL		
VIII.1.	Ordine antiferomagnetică	194
VIII.2.	Modelul cimpului molecular al antiferomagnetismului	196
VIII.2.1.	Antiferomagnet Néel cu două subrețele	197
VIII.2.2.	Structuri antiferomagnetice cubice	205
VIII.2.3.	Un model mai general al antiferomagnetismului în aproximația cimpului molecular.	207
VIII.3.	Modele în antiferomagnetism bazate pe conceptul de cimp efectiv	210
VIII.4.	Metoda dezvoltării în serie	214
VIII.5.	Soluții ale hamiltonianului Heisenberg la temperaturi joase: unde de spin	216
VIII.5.1.	Modelul semiclasic al undelor de spin	217
VIII.5.2.	Teoria cuantică a undelor de spin	220
VIII.5.3.	Căldura specifică la volum constant și magnetizarea unei subrețele	225
VIII.6.	Rezolvarea hamiltonianului Heisenberg folosind metoda funcțiilor Green	228
VIII.7.	Modelul Ising	233
VIII.8.	Mecanisme de superschimb. Modelul Van-Vleck	234
VIII.9.	Alte modele în descrierea mecanismului de superschimb. Modelul Anderson.	241
VIII.9.1.	Modelul Anderson al superschimbului	241

VIII.9.2.	Dezvoltări recente ale modelelor de superschimb	252
VIII.10.	Antiferomagnetismul în modelul $s-d$ (f)	254
VIII.11.	Modele de bandă ale antiferomagnetismului	257
VIII.11.1.	Unde de densitate de spin	257
VIII.11.2.	Modelul Stoner	260
VIII.11.3.	Antiferomagnetismul în modelul Hubbard	263
● VIII.12.	Metamagnetism	264
VIII.13.	Materiale antiferomagnetice	271
VIII.13.1.	Izolatori magnetici.	272
VIII.13.2.	Metale și aliaje antiferomagnetice	275
VIII.13.3.	Compuși antiferomagnetici ai pământurilor rare	278
VIII.13.4.	Compuși antiferomagnetici ai uraniului	278
VIII.13.5.	Antiferomagneți amorfi	279
	Bibliografie.	280

IX. STRUCTURI MAGNETICE COMPLEXE

IX.1.	Introducere	287
IX.2.	Metode de determinare a structurilor magnetice	288
IX.3.	Unele metode de rezolvare aproximativă a hamiltonianului Heisenberg	291
IX.3.1.	Metoda funcțiilor Green	292
IX.3.2.	Modelul Ising al ferimagnetismului	292
IX.3.3.	Metoda Bethe—Peierls—Weiss aplicată la ferimagnetism	293
IX.3.4.	Metoda dezvoltării în serie aplicată la materiale ferimagnetice	294
IX.4.	Unde de spin în materiale ferimagnetice și structuri de spin elicoidale	296
IX.4.1.	Unde de spin în sisteme ferimagnetice	296
IX.4.2.	Unde de spin în structuri magnetice elicoidale	300
IX.5.	● Modelul Néel al ferimagnetismului	304
IX.6.	Structuri triunghiulare	311
IX.7.	● Feromagnetismul slab	316
IX.7.1.	Descriere fenomenologică	316
IX.7.2.	Interacții de schimb antisimetrice	317
IX.7.3.	Comportarea magnetică a feromagneților slabi	321
IX.8.	Configurații elicoidale	326
IX.9.	Proprietățile magnetice ale metalelor pământuri rare	329
IX.10.	Materiale magnetice reprezentative	338
IX.10.1.	Compuși având structura spinelică	338
IX.10.2.	Ferite hexagonale	345
IX.10.3.	Structurile magnetice ale unor compuși ce cristalizează într-o rețea de tip hematită sau ilmenită	349
IX.10.4.	Granați	351
IX.10.5.	Compuși ferimagnetici ai pământurilor rare (P) cu elemente de tranziție $3d(T)$	356
IX.10.6.	Compuși ai metalelor de tranziție $3d$	359
	Bibliografie	359
	Abstract	364
	Contents	366

VII.1. Probleme generale

În capitolul I, am definit materialul feromagnetic, ca acela în care o interacție de schimb puternică tinde să alinieze paralel momentele magnetice elementare. Aceste substanțe au o magnetizare spontană finită chiar în absența câmpului magnetic extern.

Până în prezent nu există o teorie unitară care să explice comportarea feromagnetică a materialelor. S-a elaborat o gamă largă de modele care permit interpretarea proprietăților magnetice a unor anumite clase de materiale în domenii limitate de temperatură sau concentrație în special pentru metalele de tranziție $3d$ și aliajele acestora.

Diversitatea punctelor de vedere în descrierea structurii electronice a metalelor de tranziție și aliajelor lor se reflectă în mod corespunzător în modelele ce caracterizează comportarea magnetică a acestora. În principal s-au dezvoltat două aproximații. Prima din acestea este rezultatul considerării unui model de bandă în care electronii d ai elementelor de tranziție sînt itineranți. Al doilea model pleacă de la premisa că electronii sînt legați. Nici una dintre aceste descrieri în formă pură nu pare adecvată pentru a analiza comportarea magnetică a metalelor și aliajelor constituite din atomi avînd învelișul $3d$ parțial ocupat. Modelul localizat pare să descrie bine comportarea magnetică a izolatoarelor magnetici sau a metalelor de tranziție $4f$, la care momentele magnetice sînt bine localizate.

În anul 1960, Herring [1] în lucrarea „Starea electronilor d în metalele de tranziție” compară intuitiv modelele utilizate în magnetism cu diferite cocteiluri. În acord cu gustul fiecăruia acestea pot fi preparate din anumite „lichioruri” amestecate în diferite proporții. Herring sugerează patru „lichioruri”: benzi, corelații, atomi cuplați, legături de valență, ce contribuie la realizarea a patru „cocteiluri”, corespunzător la modelul itinerant, polaritate minimă, model $s-d(f)$ și legături de valență. După ce examinează „gustul” fiecărui amestec, Herring preferă modelul itinerant.

Începînd din anul 1960 s-au dezvoltat noi modele care să justifice în special comportarea magnetică a metalelor și aliajelor. Acestea au apărut îndeosebi pentru a explica noi date experimentale, fie ca urmare a măririi sensibilității de lucru a aparaturii experimentale, fie ca rezultat al dezvoltării unor noi tehnici experimentale.

Este dificil și totodată depășește cadrul lucrării o analiză detaliată a tuturor modelelor folosite în magnetism pînă în prezent. Ca atare ne vom limita la prezentarea unor modele care se dovedesc utile în justificarea comportării magnetice a unor clase mai largi de materiale. În acest sens prezentăm

în figura VII.1 o clasificare a modelelor pe care le vom examina în cadrul acestui capitol cât și a conexiunii între acestea [2].

Descrierile ce utilizează conceptul de moment magnetic localizat sînt grupate în partea dreaptă a tabelului. În partea stîngă sînt prezentate modelele de bandă. Modelele ce preiau anumite trăsături caracteristice celor două descrieri de bază sînt redată în spațiul dintre acestea, mai apropiat sau mai depărtat de un model de bază, după cum reține mai multe sau mai puține trăsături distincte ale acestuia.

Modelele localizate presupun în esență că momentele magnetice ale atomilor sînt localizate în pozițiile rețelei ocupate de atomi. Interacțiunile între aceste momente sînt rezultatul fie al unui schimb direct între învelișurile „magnetice” ale atomilor, fie prin intermediul electronilor de conducție. În primul caz interacțiunile magnetice sînt descrise de hamiltonianul Heisenberg

$$\mathcal{H} = \sum_{ij} \mathcal{J}_{ij} S_i S_j. \quad (\text{VII.1.1})$$

În cazul schimbului indirect, hamiltonianul corespunzător este

$$\mathcal{H}_{sa} = \mathcal{I} s S. \quad (\text{VII.1.2.})$$

Se poate arăta că acesta este echivalent cu formularea (VII.1.1).

Am notat în relațiile de mai sus prin S_i , S_j , S spinii momentelor localizate, s spinul electronului de conducție iar $\mathcal{J}_{ij}$ și respectiv $\mathcal{I}$ o mărime (integrală de schimb) ce caracterizează aceste interacții.

Frecvent în expunerea noastră ne vom referi la momentul magnetic al unui atom de tranziție $3d$ ca „spin”, simplificare utilă ținînd seama de înghețarea momentului orbital de către câmpul cristalin.

Să definim două noțiuni distincte independente, *dimensionalitatea sistemului* d și numărul de *componente ale magnetizării* n corespunzător sistemului de coordonate utilizat.

În cazul cînd un spin este cuplat cu vecinii săi urmînd toate direcțiile spațiului, dimensionalitatea sistemului este $d=3$. Dacă spinii sînt cuplați numai într-un plan, interacțiunile între plane fiind neglijabile vorbim de un sistem cu dimensionalitatea $d=2$. În cazul cînd spinii interacționează numai în lungul unei direcții, sistemul are dimensionalitatea $d=1$ fiind cunoscut sub denumirea de lanțisor magnetic.

În ce privește direcțiile după care este orientată magnetizarea putem avea următoarele situații:

a) *Model Heisenberg* în care magnetizarea poate fi orientată după oricare direcție a spațiului, deci aceasta poate avea 3 componente independente ($n=3$).

b) *Model X—Y* în care magnetizarea sistemului este orientată după un plan, aceasta avînd două componente independente ($n=2$).

c) *Model Ising* în care magnetizarea este orientată numai după o anumită direcție.

Plecînd de la hamiltonianul de tip Heisenberg, este dificil de a calcula proprietățile magnetice ale cristalului, dat fiind imposibilitatea tratării în mod exact a problemei mai multor corpuri. O clasă de aproximații o reprezintă modelul Ising. Acest model poate fi rezolvat exact în cazul rețelelor unidimensionale și unele tipuri bidimensionale, pentru o rețea tridimensională conducînd la soluții aproximative.

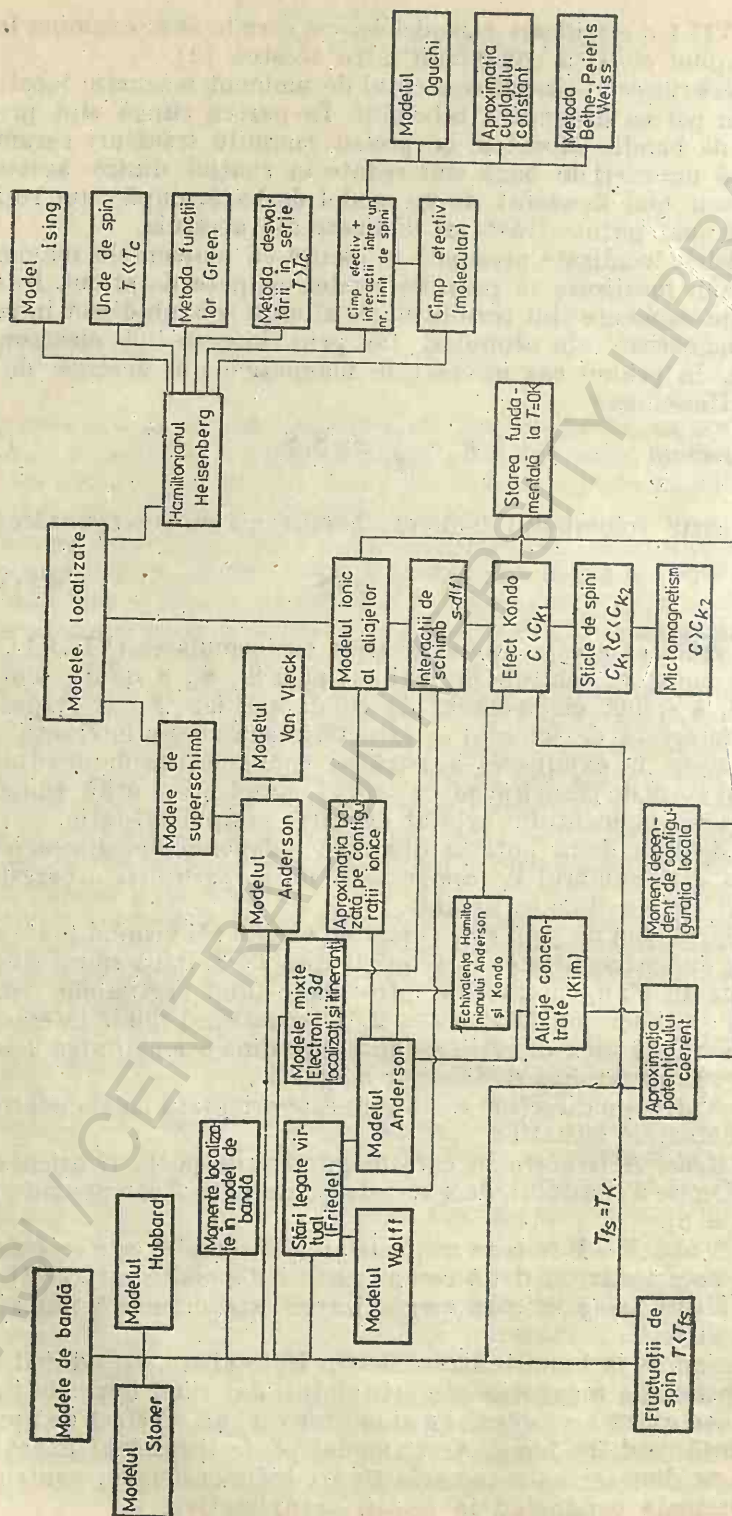


Fig. VII. 1. — Clasificarea modelelor în feromagnetism.

O altă clasă de aproximații analizează exact o mică porțiune a cristalului, în timp ce efectul interacțiilor de schimb al acestei porțiuni cu restul cristalului se înlocuiește printr-un câmp efectiv, ale cărui proprietăți se determină în mod selfconsistent. Oea mai simplă aproximație corespunde cazului când porțiunea tratată exact este atomul. Vorbim în acest caz de aproximația câmpului molecular. Considerarea interacțiilor între un număr finit de atomi, în mod exact, în prezența unui câmp efectiv ce reflectă efectul restului cristalului este analizată în modelul Oguchi, aproximația cuplajului constant și metoda Bethe-Peierls-Weiss.

Comportarea magnetică în jurul temperaturii Curie, plecând de la hamiltonianul Heisenberg, poate fi analizată folosind metoda dezvoltării în serie.

În domeniul temperaturilor scăzute, modelul undei de spin, redă bine comportarea observată experimental. Acest model consideră că la 0 K spinii atomilor sînt dispuși paralel. Cu creșterea temperaturii poate apare o inversare a unui spin, această inversare putînd fi localizată cu aceeași probabilitate la orice atom și deci putîndu-se propaga sub forma unei unde.

Soluții aproximative ale hamiltonianului Heisenberg pentru un domeniu mai larg de temperaturi pot fi obținute folosind tehnica funcțiilor Green.

Teoriile bazate pe legătura de valență pleacă în principal de la conceptul legăturilor de valență formate prin amestecuri hibride ale stărilor s , p și d .

Nu vom analiza în acest capitol modele ce descriu comportarea izolaților magnetici considerînd interacții de superschimb. Deși interacțiile de superschimb pot conduce și la o ordonare feromagnetică, aceste modele sînt caracteristice în special sistemelor antiiferomagnetice sau aceloră prezentînd tipuri de ordonări mai complicate și ca atare le vom discuta în capitolele VIII și IX.

Plecînd de la modelul ionic al aliajelor, vom analiza ordinea magnetică ce apare ca rezultat al schimbului indirect prin intermediul electronilor de conducție (model $s-f(d)$). În cazul aliajelor diluate (cu o concentrație de ioni magnetici $d(f)$ mai mică decît c_{k_1}) la o temperatură T_K , denumită temperatura Kondo, apare o anomalie în proprietățile sistemului. Acest efect este cunoscut sub numele de efect Kondo. Pentru $T < T_K$ vom discuta unele modele, care își propun să analizeze starea fundamentală a sistemului. Pentru concentrații de ioni magnetici $c_{k_1} < c < c_{k_2}$, poate apare o aranjare dezordonată și „înghețată” a momentelor magnetice, sistemul fiind denumit sticlă de spin sau sticlă magnetică. La concentrații mai mari de impurități $c > c_{k_2}$, comportarea sticlelor de spini este mai complexă și e cunoscută sub denumirea de mictomagnetism.

Modelele de bandă consideră că electronii învelișurilor $3d$ au un caracter itinerant. În această descriere vom analiza modelul Stoner cît și modelul Hubbard. Friedel și colab. introduc conceptul de moment localizat în model de bandă. În sfîrșit unele modele mixte consideră atît trăsături localizate cît și de bandă ale electronilor $3d$.

În cazul aliajelor diluate, Friedel introduce conceptul de nivel legat virtual, acesta reprezentînd un caz particular de rezonanță a două sisteme avînd energiile apropiate: impurități d , puse prin dizolvare, în prezența stărilor de conducție ale matricii. Acest model fenomenologic este

dezvoltat matematic de Wolff și Anderson. Kim extinde modelul Anderson la aliaje concentrate.

Un grup de modele denumit de Van-Vleck, modelul „polarității minime” sau „aproximația bazată pe configurații ionice” de Hirst, pleacă de la ideea unor stări ionice ce fluctuează, tranzițiile dintre acestea fiind analizate folosind concepte ale modelului de bandă.

În analiza proprietăților magnetice ale sistemelor metalice ce prezintă dezordine cristalografică, vom discuta aproximația potențialului coerent, introducând un „mediu efectiv” determinat astfel încît fluctuația potențialului, în medie, să fie nulă. Rezultatele calculelor reproduc bine comportarea observată experimental. Modelul fenomenologic ce consideră momentul magnetic dependent de configurația atomică locală va fi analizat în conexiune atît cu aproximația potențialului coerent cît și cu modelul Anderson extins la aliaje concentrate.

Comportarea sistemelor aproape magnetice poate fi analizată în modelul fluctuațiilor de spin localizate sau omogene. În acest model apariția magnetismului este rezultatul unei competiții între fluctuațiile termice și fluctuațiile de spin localizate, sau omogene, caracterizate prin temperatura T_{fs} .

Modelele prezentate mai sus se întrepătrund, în anumite condiții, conducînd la aceleași preziceri teoretice. Liniile de unire din figura VII.1, arată conexiunea între aceste modele. Astfel Schrieffer evidențiază echivalența hamiltonienilor Anderson și Kondo. Temperatura Kondo T_K poate fi identificată cu T_{fs} , temperatura caracteristică fluctuațiilor spinului localizat etc. Totuși pînă în prezent nu există o teorie unitară a feromagnetismului în care diferitele descrieri și modele apar ca și cazuri particulare. Acumularea de noi date experimentale și analiza teoretică a acestora nu exclude ca în viitor să apară o și mai evidentă unitate în această diversitate de modele.

VII.2. Hamiltonianul de schimb Heisenberg

Înainte de a trece la analiza modelelor care descriu comportarea feromagnetică a materialelor, ne propunem să discutăm „forțele” responsabile pentru ordinea feromagnetică, „forțe” ce apar între momentele magnetice ale atomilor cristalului și care conduc la o ordonare a acestora.

Interacțiunile coulombiene (capitolul I) nu pot să justifice ordinea feromagnetică, deoarece în forma clasică nu depind de spin. Ca atare, va trebui să admitem, principial, că răspunsul cu privire la originea feromagnetismului nu poate fi dat decît în cadrul mecanicii cuantice. Interacțiunile ce conduc la o ordonare magnetică se numesc *interacții de schimb*. Acestea sînt definite ca parte din energia totală a sistemului care depinde de orientarea relativă a spinilor.

Conceptul de cuplaj de schimb a doi sau mai mulți spini a apărut în cadrul teoriei Heitler-London [3] a legăturii chimice. Cu simultaneitatea ce caracterizează descoperirile fizicii, Heisenberg [4] și Dirac [5] aplică acest model la feromagnetism. Se evidențiază că energia de interacție electrostatică dintre două particule avînd spinul diferit de zero constă din două contribuții: (a) partea coulombiană; (b) energia de schimb ce are același ordin de mărime cu interacția coulombiană, depinzînd însă de orientarea relativă a spinilor.

Vom considera două particule identice (1,2) avind stări energetice nedegenerate. Notăm prin q_i coordonatele de poziție și orientările spinilor $q_i = (r_i(x_i, y_i, z_i), \sigma_i)$. Energia sistemului ϵ se obține prin rezolvarea ecuației Schrödinger

$$\mathcal{H}(p_1, q_1; p_2, q_2) \psi(q_1, q_2) = \epsilon \psi(q_1, q_2), \quad (\text{VII.2.1.})$$

unde ψ reprezintă funcția de undă a sistemului. Există diferite opinii cu privire la tipurile de funcții de undă ψ pe care le folosim. Alegerea acestora depinde de obiectivul cercetării, cît și de modelul pe care dorim să-l utilizăm. Deoarece în cazul de față obiectivul constă în analiza interacțiilor magnetice în structuri cristaline, vom descrie electronii în învelișurile $d(f)$ incomplete prin funcții de undă atomice (localizate), iar electronii s prin funcții de undă de bandă (itinerante).

Funcțiile de undă implicate în relația (VII.2.1.) trebuie să fie simetrice. Dacă $\psi(q_1, q_2)$ este o soluție a ecuației (VII.2.1.) și $\psi(q_2, q_1)$ va fi deasemenea o soluție a acesteia. Deoarece energia sistemului este nedegenerată, avem:

$$\psi(q_1, q_2) = A \psi(q_2, q_1), \quad (\text{VII.2.2})$$

$$\psi(q_2, q_1) = A \psi(q_1, q_2),$$

constanta A trebuind să ia valorile ± 1 . Deci la schimbarea coordonatelor celor două particule în funcția de undă, fie că aceasta rămîne neschimbată ($A = +1$, funcția este simetrică), fie își schimbă semnul ($A = -1$, funcția este antisimetrică). Sistemul de două particule este deci descris de:

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(q_1) \psi_2(q_2) - \psi_1(q_2) \psi_2(q_1)], \quad (\text{VII.2.3})$$

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(q_1) \psi_2(q_2) + \psi_1(q_2) \psi_2(q_1)]$$

Factorii $1/\sqrt{2}$ sînt constante de normare. Am presupus că $\psi_1(q_1)$ și $\psi_2(q_2)$ sînt deja normate.

Pentru cele două particule considerate, aflate în starea ψ_1 și ψ_2 , produsul $\psi_i^* \psi_i dq'_1 dq'_2$ (unde $i = A, S$) nu reprezintă suma celor două probabilități ale funcțiilor de distribuție ψ_1 și respectiv ψ_2 . Analiza probabilităților distincte de distribuție $\psi_i^* \psi_i dq'_1 dq'_2$ evidențiază că o particulă are coordonatele q_1 , aflate între valorile q'_1 și $q'_1 + dq'_1$, în timp ce cealaltă are coordonatele q_2 , cuprinse între valorile q'_2 și $q'_2 + dq'_2$, fără a putea preciza în care stare se află fiecare din aceste particule. De aici rezultă că produsul $\psi_i^* \psi_i$ trebuie să fie simetric în coordonatele q_1 și respectiv q_2

$$\psi_i^*(q_1, q_2) \psi_i(q_2, q_1) = \psi_i^*(q_2, q_1) \psi_i(q_1, q_2).$$

Vom exclude din soluțiile ecuației Schrödinger, funcția simetrică, dat fiind faptul că analizăm un sistem de fermioni.

Să admitem că particulele (1) și (2) sînt electronii ce au spinul 1/2. Starea acestora este descrisă de funcții de undă antisimetrice de forma :

$$\begin{aligned} \Phi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_A(\sigma_1, \sigma_2), \\ \Phi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_S(\sigma_1, \sigma_2), \end{aligned} \quad (\text{VII.2.4})$$

unde $\Phi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ și $\Phi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ sînt funcții de undă simetrice și antisimetrice ce implică numai coordonate spațiale, iar $\chi_S(\sigma_1, \sigma_2)$ și $\chi_A(\sigma_1, \sigma_2)$ sînt funcțiile de undă simetrice și antisimetrice ce implică coordonate de spin.

La aplicarea unui cîmp B, după direcția z , momentul magnetic al electronilor (1) și (2), $\mu_z = 1\mu_B$ va fi orientat fie paralel fie antiparalel la acesta. Notăm prin χ_α și χ_β funcțiile de undă ce descriu stările de spin (în paragraful III.2.3. notate χ_+ și χ_-).

$$\begin{aligned} \chi_\alpha = 1, \chi_\beta = 0 \text{ dacă } \mu_z \text{ este paralel la B,} \\ \chi_\alpha = 0, \chi_\beta = 1 \text{ dacă } \mu_z \text{ este antiparalel la B,} \end{aligned}$$

deci

$$\chi_\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \chi_\beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{VII.2.5})$$

Ținînd seama de cele de mai sus, relațiile (VII.2.4) pot fi scrise utilizînd funcții de undă unielectronice :

$$\psi_I = C_1[\Phi_1(\mathbf{r}_1) \Phi_2(\mathbf{r}_2) + \Phi_1(\mathbf{r}_2) \Phi_2(\mathbf{r}_1)] [\chi_\alpha(\sigma_1) \chi_\beta(\sigma_2) - \chi_\alpha(\sigma_2) \chi_\beta(\sigma_1)], \quad (\text{VII.2.6})$$

$$\psi_{II} = C_2[\Phi_1(\mathbf{r}_1) \Phi_2(\mathbf{r}_2) - \Phi_1(\mathbf{r}_2) \Phi_2(\mathbf{r}_1)] \begin{bmatrix} \chi_\alpha(\sigma_1) \chi_\alpha(\sigma_2) \\ \chi_\alpha(\sigma_1) \chi_\beta(\sigma_2) + \chi_\alpha(\sigma_2) \chi_\beta(\sigma_1) \\ \chi_\beta(\sigma_1) \chi_\beta(\sigma_2) \end{bmatrix} \quad (\text{VII.2.7})$$

Admițînd că amîndoi electronii au axa z comună, ψ_I descrie starea de singlet a sistemului, în care spinii electronilor sînt dispuși antiparalel (stare de singlet, $S = 0$), în timp ce ψ_{II} reprezintă funcția de undă a sistemului în care spinii sînt paraleli (stări de triplet, $S = 1$) avînd componentele $M_S = 1, 0, -1$. Am notat prin C_1 și C_2 factorii de normare.

Să considerăm cazul clasic al moleculei de hidrogen, formată din doi atomi (nucleele A și B, și electronii 1 și 2) (fig. VII.2).

Hamiltonianul sistemului este

$$\mathcal{H}_{ab} = \mathcal{H}_{e1} + \mathcal{H}_{e2} + \mathcal{H}_{12}, \quad (\text{VII.2.8})$$

unde

$$\mathcal{H}_{12} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{ab}} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} \right), \quad (\text{VII.2.9})$$

$\mathcal{H}_{e1}, \mathcal{H}_{e2}$ sînt energiile cinetice ale celor doi electroni, iar r_{ij} ($i, j = a, b, 1, 2$) sînt distanțele între nucleele a și b , nucleu și electroni și respectiv electronii 1 și 2.

Energia sistemului este

$$\epsilon = \epsilon_0 + \int \psi^* \mathcal{H}_{12} \psi d\tau. \quad (\text{VII.2.10})$$

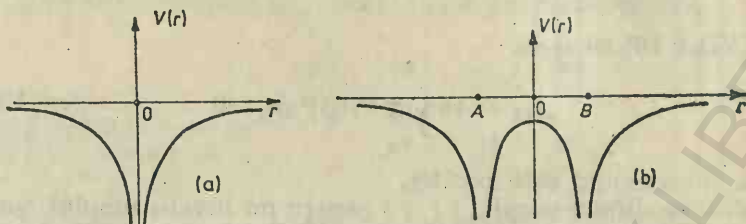


Fig. VII. 2. — Potențialul de simetrie sferică (a) și respectiv potențialul corespunzător moleculei de hidrogen (b).

Folosind funcțiile de undă (VII.2.6) și (VII.2.7) avem :

$$\epsilon_I = \epsilon_0 + B_1^2(\mathcal{V}_{12} + \mathcal{J}_{12}), \quad (\text{VII.2.11})$$

$$\epsilon_{II} = \epsilon_0 + B_2^2(\mathcal{V}_{12} - \mathcal{J}_{12}). \quad (\text{VII.2.12})$$

unde am notat :

$$\mathcal{V}_{12} = \int \Phi_a^*(\mathbf{r}_1) \Phi_b^*(\mathbf{r}_2) \mathcal{H}_{12} \Phi_a(\mathbf{r}_1) \Phi_b(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (\text{VII.2.13})$$

$$\mathcal{J}_{12} = \int \Phi_a^*(\mathbf{r}_1) \Phi_b^*(\mathbf{r}_2) \mathcal{H}_{12} \Phi_a(\mathbf{r}_2) \Phi_b(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (\text{VII.2.14})$$

$\mathcal{V}_{12}$ reprezintă energia medie de interacție coulombiană, $\mathcal{J}_{12}$ este denumită *integrală de schimb*, iar ϵ_0 reprezintă energia sistemului neper-turbat.

Se poate demonstra că termenul $\mathcal{J}_{12}$ favorizează energetic starea avînd spinii paraleli ($\uparrow \uparrow$), integrala de schimb fiind întotdeauna pozitivă [6]. Pentru simplitate vom considera situația cînd funcțiile Φ_a și Φ_b sînt reale, discuția putînd fi ușor extinsă la cazul cînd acestea sînt complexe. Densitatea de sarcină localizată în punctul $\mathbf{r}_2$ este

$$|e| \Phi^*(\mathbf{r}_2) \Phi(\mathbf{r}_2). \quad (\text{VII.2.15})$$

Notînd prin $V(\mathbf{r}_2)$ potențialul electrostatic în punctul $\mathbf{r}_2$ avem $-\epsilon_0 \Delta V(\mathbf{r}_2) = |e| \Phi^*(\mathbf{r}_2) \Phi(\mathbf{r}_2)$. Potențialul creat în punctul $\mathbf{r}_1$ de către densitatea de sarcină (VII.2.15) este $V(\mathbf{r}_1) = -\frac{1}{4\pi} \int \frac{\Delta V(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2$. Deci

$$\mathcal{J}_{12} = -4\pi \int \Delta V(\mathbf{r}_1) V(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1. \quad (\text{VII.2.16})$$

Ținând seama de egalitățile :

$$\nabla V(\mathbf{r}_1) \Delta V(\mathbf{r}_1) = \nabla [V(\mathbf{r}_1) \nabla V(\mathbf{r}_1)] - |\nabla V(\mathbf{r}_1)|^2,$$

$$\int_V \nabla [V(\mathbf{r}_1) \nabla V(\mathbf{r}_1)] d\mathbf{r}_1 = \oint_S [V(\mathbf{r}_1) \nabla V(\mathbf{r}_1)]_n dS = 0,$$

relația (VII.2.16) se scrie

$$\mathcal{J}_{12} = 4\pi \int |\nabla V(\mathbf{r}_1)|^2 d\mathbf{r}_1 > 0 \quad (\text{VII.2.17})$$

deoarece integrandul este pozitiv.

Spinii se dispun paralel ($\uparrow \uparrow$) pentru un înveliș uniplut mai puțin de jumătate, deoarece aceasta diminuează energia de schimb. Dacă învelișul este plin pe jumătate, din cauza principiului lui Pauli, spinii se vor așeza antiparalel scăzând energia de interacție coulombiană (regula Hund).

Pentru sisteme mai complexe cu interacții de „superschimb“, integrala de schimb poate avea și valori negative, cum dealtfel vom arăta în cazul moleculei de hidrogen. Pentru acest caz, în acord cu relațiile (VII.2.11) și (VII.2.12) se constată că dacă $\mathcal{J}_{12} < 0$, starea de singlet are energia cea mai mică, deci este starea fundamentală. Dacă $\mathcal{J}_{12} > 0$ starea de triplet va fi starea fundamentală a sistemului. Deci orientarea spinilor este legată de semnul integralei de schimb.

După un studiu detaliat al moleculei de hidrogen, Sommerfeld [7] conchide că starea fundamentală a moleculei de hidrogen este o stare de singlet ($\uparrow \downarrow$) aparent în contradicție cu rezultatul obținut anterior, exprimat prin relația (VII.2.17). Explicația acestui fapt poate fi dată considerând condițiile în care se află cei doi electroni în molecula de hidrogen. În primul caz cînd am considerat electronii într-o pătură incompletă, aceștia se aflau într-o groapă de potențial de simetrie sferică (fig. VII.2a). Deci forma potențialului este aceeași urmînd orice direcție ce pleacă din origine. În molecula de hidrogen există două gropi de potențial, deci potențialul în care se află electronii prezintă o simetrie axială (fig. VII.2b).

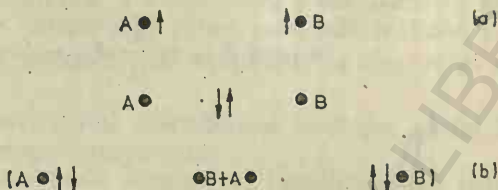
În starea de triplet (spinii sînt dispuși paralel), în acord cu principiul lui Pauli, sistemul este descris de o funcție de undă spațială antisimetrică, în timp ce dacă spinii sînt dispuși antiparalel funcția de undă spațială este simetrică. În starea de triplet cei doi electroni trebuie să fie suficient de depărtați unul de altul pentru a nu contrazice principiul lui Pauli (fig. VII.3a), și ca atare energia potențială electrostatică a sistemului este mai mică. Dar în același timp energia cinetică va crește, aceasta putînd contrabalansa scăderea energiei potențiale.

În starea de singlet pot apare două configurații posibile ce contribuie la legătura chimică (fig. VII.3b). Energia fiecărei configurații luată în parte este mai mare ca cea a stării de triplet. Combinațiile simetrice ale celor două configurații vor corespunde unor nivele energetice deplasate (fig. VII.4), starea fundamentală a sistemului fiind cea de singlet. Dispunerea antiparalelă a spinilor poate fi interpretată admițînd o *energie efectivă de schimb negativă*.

Energia de interacție calculată, în cadrul teoriei Heitler-London pentru molecula de hidrogen [8], în funcție de distanța între cei doi atomi, este prezentată în figura VII.5.

În configurații de spin complexe, energia efectivă de schimb poate fi atât pozitivă cât și negativă urmînd anumite direcții. Dacă aceasta e pozitivă în toate direcțiile spațiului, sistemul este feromagnetic. Uneori energia de schimb este pozitivă după anumite planuri cristaline și negativă între planuri, sistemul în acest caz este antiferomagnetic.

Fig. VII. 3. — Mod de aranjare a spinilor în starea de triplet și respectiv de singlet.



Orientarea spinilor depinde de semnul integralei de schimb. În cazul sistemului analizat, format din doi electroni putem considera că aceștia sînt cuplați prin spinii lor. Acest cuplaj trebuie să fie proporțional cu valorile proprii ale produsului scalar $s_1 s_2$. În ipoteza, formulată la început, că axa z a celor doi electroni coincide și ținînd seama că valorile proprii ale lui s_1^2 și s_2^2 sînt $\hbar^2 s_1(s_1 + 1)$ și $\hbar^2 s_2(s_2 + 1)$ adică $\frac{3}{4} \hbar^2$ avem

$$s_1 s_2 \psi = \frac{1}{2} \left[(s_1 + s_2)^2 - \frac{3}{2} \hbar^2 \right] \psi. \quad (\text{VII.2.18})$$

În starea de triplet (starea cu spini paraleli) valoarea proprie a lui $(s_1 + s_2)^2$ este $2\hbar^2$ deci

$$s_1 s_2 \psi_{\text{II}} = \frac{1}{4} \hbar^2 \psi_{\text{II}}. \quad (\text{VII.2.19})$$

În starea de singlet (starea cu spini dispuși antiparaleli), valoarea proprie a lui $(s_1 + s_2)^2$ este zero, deci

$$s_1 s_2 \psi_{\text{I}} = -\frac{3}{4} \hbar^2 \psi_{\text{I}}. \quad (\text{VII.2.20})$$

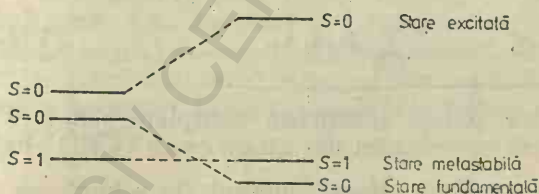


Fig. VII 4. — Schema nivelurilor de energie la molecula de hidrogen.

Energia de interacție ϵ_{12} în acord cu (VII.2.11) și (VII.2.12) are forma:

$$\begin{aligned} \epsilon_{12} &= \mathcal{V}_{12} + \mathcal{J}_{12} \quad \text{dacă } s_1 s_2 = -\frac{3}{4} \hbar^2, \\ \epsilon_{12} &= \mathcal{V}_{12} - \mathcal{J}_{12} \quad \text{dacă } s_1 s_2 = \frac{1}{4} \hbar^2. \end{aligned} \quad (\text{VII.2.21})$$

Ținând seama de valorile $s_1 s_2$ precizate, nu vom modifica expresiile (VII.2.21) în cazul cînd la prima relație vom adăuga $-2 \frac{\mathcal{J}_{12}}{\hbar^2} s_1 s_2 - \frac{3}{2} \mathcal{J}_{12}$ iar la a doua $-2 \frac{\mathcal{J}_{12}}{\hbar^2} s_1 s_2 + \frac{1}{2} \mathcal{J}_{12}$. Avem astfel

$$\epsilon_{12} = \mathcal{V}_{12} - \frac{1}{2} \mathcal{J}_{12} - 2 \frac{\mathcal{J}_{12}}{\hbar^2} s_1 s_2. \quad (\text{VII.2.22})$$

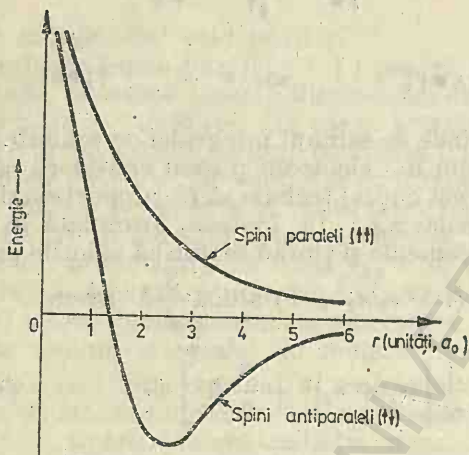


Fig. VII. 5. — Dependența de distanță a energiei de interacție în molecula de hidrogen.

În feromagnetism ne interesează numai partea dependentă de spin a lui (VII.2.22). Aceasta reprezintă energia de interacție a particulelor, în funcție de orientarea relativă a spinilor. În cazul a doi electroni energia de interacție poate fi deci exprimată prin hamiltonianul (în unități $\hbar$)

$$\mathcal{H} = -2 \mathcal{J}_{12} s_1 s_2. \quad (\text{VII.2.23})$$

Relația poate fi extinsă la un ansamblu de mai mulți electroni, însumînd după toate perechile

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{i \neq j} \mathcal{J}_{ij} s_i s_j. \quad (\text{VII.2.24})$$

Pentru atomii ce au pături interioare complete $\sum s_i = 0$ deci $\mathcal{H} = -2 \mathcal{J}_{ii} s_i \sum s_i = 0$. Să considerăm doi atomi ce au $(n+1)$ electroni situați în afara păturilor complete. Hamiltonianul de schimb va fi

$$\mathcal{H} = -2 [\mathcal{J}_{i,j} s_i s_j + \mathcal{J}_{i+1,j} s_{i+1} s_j + \dots + \mathcal{J}_{i+n,j} s_{i+n} s_j + \dots + \mathcal{J}_{i,j+n} s_i s_{j+n}]. \quad (\text{VII.2.25})$$

Dacă admitem că integrala de schimb este izotropă și egală cu $\mathcal{J}$ avem

$$\mathcal{H} = -2 \mathcal{J} \left[\sum_{r=0}^n s_{i+r} \right] \left[\sum_{r=0}^n s_{j+r} \right] = -2 \mathcal{J} S_i S_j. \quad (\text{VII.2.26})$$

Relația (VII.2.26) este denumită *hamiltonianul Heisenberg* pentru sistemul de spini ce interacționează, în absența câmpului magnetic exterior.

Hamiltonianul Heisenberg se bazează pe anumite aproximații și anume:

1). Neglijează faptul că la generalizarea interacțiilor de la doi spini la N spini, prezența, de exemplu, a celui de-al 3-lea atom în mod normal ar trebui să afecteze interacțiile între perechile inițiale.

2). Se presupune că interacțiile de schimb între electronii aceluiași atom sînt identice.

3). Interacțiile magnetice sînt considerate izotrope, astfel încît nu poate fi justificată anizotropia magnetică.

4). Utilizînd funcții de undă localizate, hamiltonianul Heisenberg descrie mai bine comportarea magnetică a izolatoarelor, decît cea a metalelor.

5). Se presupune că electronii sînt în stări orbitale nedegenerate și stările excitate pot fi neglijate.

6). S-a considerat numai cazul ionilor în stare S (avînd momentul orbital $L = 0$ sau înghețat de câmpul cristalin). În cazul cînd $L \neq 0$ avem degenerare orbitală și efecte posibile ale câmpului cristalin și astfel nu se mai regăsesc premisele modelului.

Se constată că $\mathcal{J}_{12}$ este de același ordin de mărime cu energia de interacție coulombiană dintre doi ioni. Integrala de schimb depinde de gradul de acoperire a funcțiilor de undă ale ionilor. Deoarece gradul de acoperire scade exponențial cu distanța, interacția de schimb directă este de rază mică de acțiune.

O altă metodă de analiză a moleculei H_2 se poate face folosind modelul Hund-Mulliken [9, 10], metoda fiind cunoscută sub denumirea de metoda orbitalilor moleculari (OM). Hamiltonianul Heisenberg poate fi obținut folosind un calcul de perturbație în ordinul unu și respectiv doi, utilizînd orbitali ortogonali [11]. Se evidențiază că multe din rezultatele teoriei Heitler-London (constanta de schimb, unde de spin, existența temperaturii Curie etc.) cu toate aproximațiile folosite rămîn valabile.

Cu toată lipsa de rigoare a hamiltonianului Heisenberg, acesta apare ca un punct de plecare pentru multe modele ce justifică comportarea magnetică a izolatoarelor. Pentru metale situația este mai puțin clară.

În literatură s-au ridicat îndoieli privind valabilitatea acestuia și diferite studii au încercat să-l justifice sau să-l dezaprobe [12]. Herring [13] încearcă să clarifice problema hamiltonianului de schimb și a metodei Heitler-London în cazul atomilor bine separați, dînd o justificare mai riguroasă a descrierii fizice, a aspectelor pozitive cît și limitărilor aproximației Heitler-London.

VII.3. Modelul Ising

Dezvoltarea unui model al feromagnetismului pe baza hamiltonianului (VII.2.24) este relativ dificilă. Ca urmare, uneori, se utilizează o formă mai simplă a acestuia cunoscută sub denumirea de model Ising. Dezvoltînd produsul scalar din relația (VII.2.24) avem

$$\mathcal{H} = -2\mathcal{J}(s_{ix}s_{jx} + s_{iy}s_{jy} + s_{iz}s_{jz}). \quad (\text{VII.3.1})$$

Modelul Ising [14] neglijează interacțiile de forma $-2\mathcal{J}(s_{ix}s_{jx} + s_{iy}s_{jy})$. Această aproximație, din punct de vedere fizic, este echivalentă cu presupunerea că valoarea instantanee a momentului de spin, poate fi înlocuită prin media acestuia în timp. Admițind axa z ca axă de cuantificare avem $\langle s_{jx} \rangle = \langle s_{iy} \rangle = 0$ și deci

$$\mathcal{H}_i = -2\mathcal{J}s_{iz}s_{jz}. \quad (\text{VII.3.2})$$

Într-un anumit sens modelul Ising apare ca o ficțiune matematică, ce neglijează componentele spinului perpendiculare la direcția câmpului magnetic, care adesea sînt importante din punct de vedere fizic. Modelul Ising poate fi considerat ca o aproximație valabilă pentru substanțele care prezintă o anizotropie uniaxială puternică. Modelul Ising are însă meritul de a permite, în unele cazuri, calculul în mod riguros, al magnetizării sistemului.

În anul 1925 Ising [14] formulează bazele modelului, feromagnetismul cristalului fiind atribuit interacțiilor între spinii electronilor nepe-rechi ai atomilor componenți. Modelul se bazează pe următoarele supoziții :

1). Atomii sînt fixați rigid în rețea. Această afirmație corespunde fie cu neglijaarea vibrațiilor rețelei, fie cu presupunerea că aceste vibrații acționează independent de configurația de spin și ca atare pot fi considerate separat.

2). Fiecărei particule a cristalului i se asociază o coordonată de spin σ . Aceasta reprezintă o mărime scalară ce poate lua valorile ± 1 . Alegînd o direcție arbitrară, $\sigma = +1$, corespunde acesteia, în timp ce $\sigma = -1$ este direcția opusă. Cele două direcții corespund spinului „în sus” ($\uparrow$) și respectiv „în jos” ($\downarrow$).

3). Energia de interacție $\mathcal{H}_{ij}$ apare numai între vecinii de ordinul unu

$$\mathcal{H}_{ij} = \begin{cases} -2\mathcal{J}\sigma_i\sigma_j & \text{dacă } i, j \text{ sînt vecini în ordinul unu,} \\ 0 & \text{altfel.} \end{cases} \quad (\text{VII.3.3})$$

Constanta $\mathcal{J}$ reprezintă mărimea interacției de schimb. Aceasta este pozitivă în cazul cuplajului feromagnetic și negativă în cazul celui anti-feromagnetic.

4). Particulele ce constituie cristalul, pot interacționa cu câmpul magnetic exterior. Atribuind un moment magnetic $\mu_i = \sigma_i \mu_B$ fiecărei particule i , energia de interacție a acesteia cu câmpul exterior este

$$\mathcal{H}_B = -\mu_B B \sigma_i. \quad (\text{VII.3.4})$$

Se poate arăta că rețeaua Ising liniară nu este feromagnetică [15] pentru orice temperatură finită $T > 0$. Susceptivitatea magnetică a acesteia este

$$\chi \simeq \frac{1}{T} \exp(2\mathcal{J}/k_B T). \quad (\text{VII.3.5})$$

Modelul Ising pentru o rețea bidimensională patrată este unul din cazurile ce pot fi rezolvate, exact în lipsa câmpului magnetic extern, prezentînd în același timp tranziții de fază. Soluția problemei a fost dată de

Onsager în 1948, demonstrația fiind publicată în 1952 de către Yang [16]. Magnetizarea sistemului [17] este dată de

$$M = [1 - (\text{sh } 2\mathcal{K}_1 \text{ sh } 2\mathcal{K}_2)^{-2}]^{1/8}, \quad (\text{VII.3.6})$$

unde $\mathcal{K}_1 = \frac{\mathcal{J}_1}{k_B T}$ și $\mathcal{K}_2 = \frac{\mathcal{J}_2}{k_B T}$. Am notat prin $\mathcal{J}_1$ și $\mathcal{J}_2$ integralele de schimb după cele două direcții ale rețelei patrulate. Soluții riguroase s-au obținut și pentru alte rețele bidimensionale [18].

Fisher [19] pe baza unei metode de dezvoltare în serie a estimat dependența de temperatură a susceptibilității magnetice

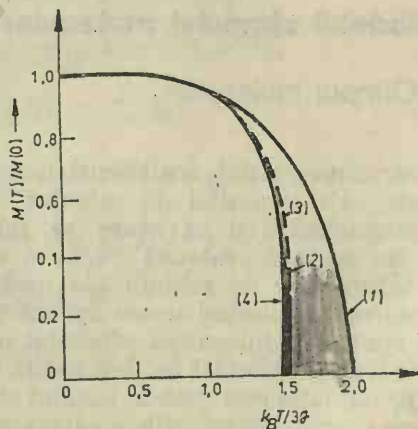
$$\chi = \frac{N\mu_0 \mu_B^2}{k_B T_c} \left(1 - \frac{T_c}{T}\right)^{-7/4}, \quad T \geq T_c. \quad (\text{VII.3.7})$$

Relația (VII.3.7) ar putea fi valabilă doar la temperaturi apropiate de T_c . Deoarece la temperaturi ridicate, susceptibilitatea magnetică determinată experimental urmează o relație de tip Curie-Weiss, modelul nu descrie în mod corect comportarea în acest domeniu de temperaturi.

Comportarea magnetică a unei rețele de spini Ising tridimensionale a fost studiată prin dezvoltarea în serie de puteri a funcției de partiție, la temperaturi scăzute [20] cât și ridicate [21–23]. Aceste dezvoltări au fost obținute atât folosind calcule matriciale cât și analiza combinatorie. Este imposibil de a discuta fenomenele critice, pe baza dezvoltărilor în serie; acestea dau rezultate corecte la temperaturi nu prea apropiate de temperatura Curie, T_c . Cele mai bune estimări ale valorilor T_c pentru rețele tridimensionale se obțin prin interpolări între cele două domenii de temperatură [24, 25].

Prezentăm în figura VII.6 dependența de temperatură a magnetizării spontane pentru o rețea tridimensională cubică simplă Ising [24], cal-

Fig. VII. 6. — Dependența de temperatură a magnetizării pentru o rețea Ising. cs: (1) — aproximația Brag-Williams; (2) — Bethe-Peierls; (3) — Kikuchi; (4) — extrapolare.



culată în diferite aproximații și anume Brag-Williams [26], Bethe-Peierls [27], Kikuchi [28], cât și prin extrapolarea dezvoltărilor de la temperaturi joase și respectiv ridicate.

O altă aproximație o constituie modelul Ising sferic [29]. Acesta permite fiecărui spin a avea o mărime arbitrară impunând însă ca suma patratelor spinilor să aibă o valoare anumită. Soluția acestui model se obține în mod riguros, evidențiind o temperatură Curie ceva mai mică decât cea mai bună estimare a modelului Ising.

Pentru dezvoltarea funcției de partiție la temperaturi ridicate Kirkwood [30] utilizează formalismul semi-invariantilor. Această metodă este dezvoltată de Brout [31]. Horrovitz și Callen [32] consideră modelul Ising al feromagnetismului în cazul spinilor arbitrari, interacțiile de schimb fiind funcții arbitrare de distanța între spini.

Ferer și Wortis [33] analizează comportarea la temperaturi ridicate a unui feromagnet Ising tridimensional.

În apropiere de temperatura Curie, susceptibilitatea magnetică în modelul Ising tridimensional [34] urmează o lege de forma

$$\chi = \frac{N\mu_0 \mu_B^2}{k_B T_c} \left(1 - \frac{T_c}{T}\right)^{-5/4}, \quad T \geq T_c. \quad (\text{VII.3.8})$$

Această relație este mai apropiată de legea Curie-Weiss (obținută în aproximația câmpului molecular) comparativ cu relația (VII.3.7). Probabilitatea existenței fluctuațiilor locale în acest caz este mai mică comparativ cu cazul rețelei Ising bidimensionale, relațiile obținute fiind astfel mai aproape de prezicerile modelului câmpului molecular.

Trecind în revistă numărul mare de lucrări apărute în literatură, este evident faptul că modelul Ising este unul din modelele cele mai mult studiate în fizica statistică. Aceasta se datorește în principal faptului că este cel mai simplu model ce prezintă fenomene cooperative și tranziții de fază. De interes este și faptul că hamiltonianul Ising este o parte a hamiltonianului Heisenberg, convenabil în a prelimina unele probleme ale feromagnetismului.

VII.4. Modelul câmpului molecular

VII.4.1. Câmpul molecular

Pentru un cristal tridimensional, plecând de la Hamiltonianul Heisenberg, este imposibil de calculat exact dependența de temperatură a magnetizării și ca atare se folosesc metode de aproximație. O clasă de metode tratează exact o mică porțiune a cristalului în timp ce interacțiile de schimb ale acestei porțiuni cu restul cristalului se analizează folosind unele aproximații. Una din aproximațiile des utilizate constă în înlocuirea efectului acestor interacții printr-un *câmp efectiv* a cărui proprietăți se determină în mod self-consistent. Cea mai simplă aproximație corespunde cazului când porțiunea considerată a cristalului este atomul, interacțiile acestuia cu restul cristalului fiind înlocuite printr-un câmp efectiv. Această aproximație este cunoscută sub denumirea de *modelul câmpului molecular*.

Modelul câmpului molecular a fost elaborat de Weiss [35] în anul 1907, cu mult înainte de dezvoltarea modelelor care justifică interacțiile între momentele magnetice. Modelul și-a propus să explice :

a) existența magnetizării spontane sub o anumită temperatură critică denumită temperatura Curie;

b) apariția unei magnetizări însemnate a probei la aplicarea unui câmp magnetic extern H relativ mic.

Ipotezele făcute de Weiss în elaborarea modelului sînt următoarele:

1). Sub temperatura Curie T_c , materialul feromagnetic este constituit din *domenii magnetice*, fiecare din acestea prezentînd o magnetizare spontană. Magnetizarea întregului ansamblu este dată de suma vectorială a magnetizărilor domenilor. Deoarece momentele magnetice ale domeniilor sînt orientate după anumite direcții preferențiale (de *magnetizare ușoară*), în lipsa unui câmp magnetic extern, magnetizarea ansamblului este nulă. Sub acțiunea câmpului magnetic extern H , magnetizările domenilor se vor orienta, materialul prezentînd o magnetizare apreciabilă.

2). Fiecare domeniu are o magnetizare spontană ca urmare a existenței unui *cîmp molecular* H_m (cîmp efectiv) ce aliniază momentele magnetice ale atomilor în cadrul aceluiași domeniu.

Deși Weiss nu a putut explica originea acestui cîmp molecular în dezvoltarea modelului, *postulează* că H_m este proporțional cu magnetizarea M .

$$H_m = N_{ii} M, \quad (\text{VII.4.1})$$

unde parametrul N_{ii} este denumit *coeficientul cîmpului molecular*.

Cîmpul total care va acționa asupra probei va fi

$$H_T = H + H_m. \quad (\text{VII.4.2})$$

Introducerea constantei de interacție N_{ii} între particule, conduce la modificarea relației $M = \chi_0 H$, evidențiată în cazul materialelor paramagnetice, la forma $M = \chi_0 (H + N_{ii} M)$. Coeficientul cîmpului molecular este introdus [6] astfel încît să satisfacă condițiile:

1) *Selfconsistența*. Magnetizarea nu e produsă numai de cîmpul extern H , dar și de magnetizarea proprie a sistemului

$$M = \chi_0 (H + N_{ii} M). \quad (\text{VII.4.3})$$

Pe această cale s-a restabilit consistența logică a teoriei. Avem deci

$$\begin{aligned} M &= \chi_0 H + N_{ii} \chi_0 M = \chi_0 H + N_{ii} \chi_0 (\chi_0 H + N_{ii} \chi_0 M) = \\ &= \chi_0 H (1 + N_{ii} \chi_0) + (N_{ii}^2 \chi_0^2) M = \\ &= \chi_0 H (1 + N_{ii} \chi_0) + (N_{ii}^2 \chi_0^2) (\chi_0 H + N_{ii} \chi_0 M) = \dots = (\text{VII.4.4}) \\ &= \chi_0 H [1 + (N_{ii} \chi_0) + (N_{ii} \chi_0)^2 + (N_{ii} \chi_0)^3 + \dots] = \\ &= \frac{\chi_0 H}{1 - N_{ii} \chi_0} = \chi H, \end{aligned}$$

care este echivalentă cu relația (I.4.12).

2). *Reacția inversă.* Corecțiile succesive ce apar în relația (VII.4.4) nu rezultă în mod instantaneu, în momentul în care H începe să acționeze asupra sistemului, ci acestea sînt distribuite în timp. Corecția de ordinul n apare astfel ca efect numai al corecției de ordinul $(n-1)$. Acest fenomen este analog cu reacția inversă întîlnită în electrotehnică;

3). *Cîmpul molecular.* Cîmpul molecular (VII.4.2) acționează la nivelul fiecărei particule ce constituie sistemul magnetic. Astfel chiar în absența cîmpului magnetic apare o magnetizare spontană violînd o lege a simetriei și anume faptul că spațiul este izotrop în interiorul sistemului magnetic.

Weiss nu a putut explica originea cîmpului magnetic intern, în elaborarea modelului. Abia după 20 de ani odată cu formularea de către Heisenberg și Dirac a hamiltonianului ce descrie interacțiunile magnetice s-a putut evidenția sensul fizic al constantei cîmpului molecular.

Să considerăm hamiltonianul Heisenberg ce descrie interacțiunile magnetice între spinii atomului i cu spinii celor z atomi vecini în ordinul unu

$$\mathcal{H}_m = -2\mathcal{J}_{ij} S_i \sum_{j=1}^z S_j. \quad (\text{VII.4.5})$$

În mod obișnuit modelul cîmpului molecular poate fi ușor extins să includă mai mult decît un tip de interacții. Vom considera însă în cele ce urmează numai cazul interacțiilor cu vecinii de ordinul unu, pentru a putea compara aceste rezultate cu prezicerile altor modele în care apar aceste restricții.

Să înlocuim în relația (VII.4.5) interacțiunile magnetice printr-un cîmp efectiv H_m astfel ca hamiltonianul să aibă forma

$$\mathcal{H}_m = -g\mu_0 \mu_B S_i H_m. \quad (\text{VII.4.6})$$

Comparînd relațiile (VII.4.5) și (VII.4.6) rezultă

$$H_m = \frac{2\mathcal{J}_{ij}}{\mu_0 \mu_B g} \sum_{j=1}^z S_j. \quad (\text{VII.4.7})$$

În spiritul aproximației Weiss, presupunem că fiecare S_j poate fi înlocuit prin valoarea sa medie $\langle S_j \rangle$. Dacă toți atomii magnetici sînt identici și echivalenți, magnetizarea cristalului este

$$M = Ng \mu_B \langle S_j \rangle. \quad (\text{VII.4.8})$$

În acest caz

$$H_m = \frac{2z\mathcal{J}_{ij}}{g\mu_B \mu_0} \langle S_j \rangle = \frac{2z\mathcal{J}_{ij}}{Ng^2 \mu_B^2 \mu_0} M. \quad (\text{VII.4.9})$$

De aici rezultă

$$N_H = \frac{2z\mathcal{J}_{ij}}{Ng^2 \mu_B^2 \mu_0}. \quad (\text{VII.4.10})$$

Am notat prin N numărul de atomi pe unitatea de volum.

Generalizarea, pentru cazul cînd momentul atomului se datorește atît mișcării orbitale cît și de spin, se face prin înlocuirea lui S prin J iar g prin g_J .

Utilizînd rezultatele obținute în capitolul V, relația V.3.10, dependența de temperatură a magnetizării cristalului este dată de

$$M(T) = Ng_J \mu_B J B_J(x), \quad (\text{VII.4.11})$$

unde

$$x = \frac{Jg_J \mu_0 \mu_B H_T}{k_B T}, \quad (\text{VII.4.12})$$

iar

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{cth} \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \operatorname{cth} \frac{x}{2J}. \quad (\text{VII.4.13})$$

În relațiile de mai sus magnetizarea nu mai este exprimată printr-o relație liniară. Ținînd seama de expresia lui H_T ecuația (VII.4.11) este o ecuație implicită pentru M .

Să examinăm dependența de temperatură a magnetizării spontane în unele domenii de temperatură de interes. Notînd prin $M(0)$ magnetizarea spontană la 0K:

$$M(0) = Ng_J \mu_B J, \quad (\text{VII.4.14})$$

avem

$$\frac{M(T)}{M(0)} = B_J(x). \quad (\text{VII.4.15})$$

Înmulțind și împărțind relația (VII.4.12) prin $M(0)$ avem

$$\frac{M(T)}{M(0)} = \frac{k_B T x}{N \mu_0 Ng_J^2 \mu_B^2 J^2 \mu_0}. \quad (\text{VII.4.16})$$

Eliminarea parametrului x între relațiile (VII.4.15) și (VII.4.16) conduce la o ecuație explicită pentru dependența de temperatură a magnetizării. Soluția analitică a lui $M(T)$ se obține mai greu și ca atare se preferă rezolvarea grafică (fig. VII.7). Soluția stabilă a problemei este dată de punctul de intersecție P a ecuațiilor (VII.4.15) și (VII.4.16). Desigur că folosirea calculatorului, este de preferat în cazuri de rezolvări curente a problemei.

Pentru o temperatură mai mică decît cea critică T_c , sistemul prezintă o magnetizare spontană diferită de zero. Dispariția magnetizării spontane va corespunde situației în care dreapta (VII.4.16) este tangenta în origină la curba (VII.4.13). În acest caz panta dreptei $\partial M(T)/\partial x = \frac{k_B T_c}{\mu_0 \mu_B N \mu_0 g_J J}$ va trebui să fie egală cu panta curbei (VII.4.15) în origine

$$\left. \frac{\partial M(T)}{\partial x} \right|_{x=0} = M(0) \left. \frac{\partial B_J(x)}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{Ng_J \mu_B (J+1)}{3} \quad (\text{VII.4.17})$$

De aici rezultă

$$T_c = \frac{Ng_J^2 \mu_B^2 \mu_0 N_{11} J(J+1)}{3k_B}, \quad (\text{VII.4.18})$$

unde T_c reprezintă temperatura Curie feromagnetică.

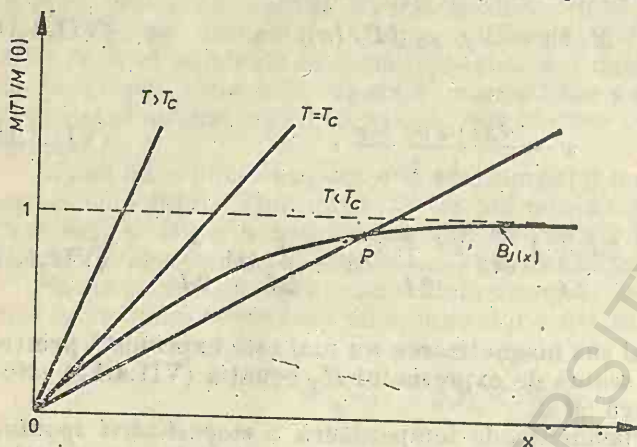
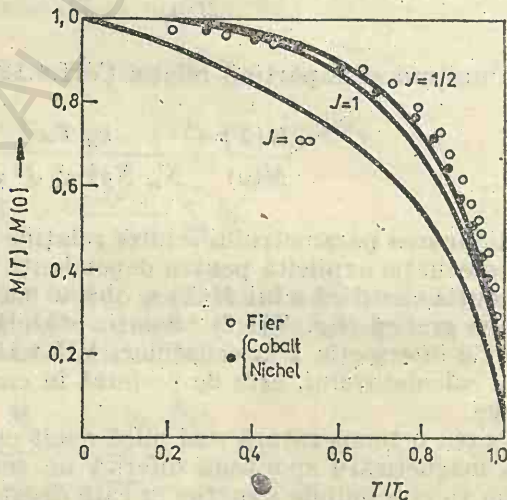


Fig. VII.7. — Reprezentarea grafică a relațiilor (VII.4.15) și (VII.4.16).

Frecvent se preferă reprezentarea magnetizării spontane reduse $M(T)/M(0)$ în funcție de temperatura redusă T/T_c . În acest caz, în acord cu teoria lui Weiss, avem pentru toate substanțele o relație de forma $M(T)/M(0) = f(T/T_c)$, unde f este o funcție universală ce nu implică constante nedeterminate. Prezentăm ca exemplu în figura VII.8, $M(T)/M(0) =$

Fig. VII.8. — Valorile magnetizării spontane reduse în funcție de temperatura redusă, calculate în aproximația cimpului molecular; și puncte experimentale.



$= f(T/T_c)$ pentru valori $S = 1/2$; 1 și ∞ . Universalitatea acestei reprezentări, rezultat al teoriei lui Weiss, este cunoscută sub denumirea de legea stărilor corespondente. Ținând seama de expresia lui T_c avem

$$\frac{M(T)}{M(0)} = B_J \left(\frac{3J}{J+1} \frac{M(T)}{M(0)} \frac{T_c}{T} \right). \quad (\text{VII.4.19})$$

Explicităm relația (VII.4.15) în două domenii de interes:

1). *Temperaturi foarte joase.* Vom dezvolta în acest caz funcția Brillouin pentru valori mari ale argumentului, deoarece evident $T/T_c \rightarrow 0$. Astfel $\text{th} y \rightarrow 1 - 2 \exp(-2y)$, pentru $y \rightarrow \infty$. Deci

$$\frac{M(T)}{M(0)} = 1 - \frac{1}{J} \exp\left(-\frac{3}{J+1} \frac{T_c}{T}\right) + \dots \quad (\text{VII.4.20})$$

și

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial \left(\frac{M(T)}{M(0)} \right)}{\partial T} = 0. \quad (\text{VII.4.21})$$

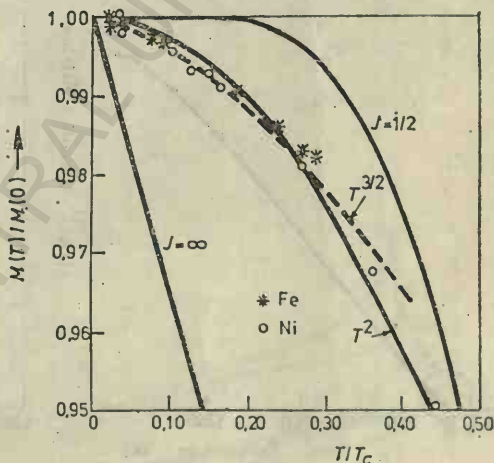
Relația (VII.4.21) evidențiază că această versiune a aproximației cîmpului molecular satisface legea a III-a a termodinamicii.

Variația cu temperatura a lui $M(T)/M(0)$ este mai puțin rapidă decît cea prezisă de modelul undei de spin [36] (paragraful VII.6) $M(T)/M(0) \propto T^{3/2}$, ce reprezintă o soluție exactă a modelului Heisenberg la temperaturi joase. Așa cum se vede din figura VII.9 în regiunea temperaturilor joase, rezultatele experimentale [37–41] sînt descrise mai bine de o lege în $T^{3/2}$.

2). *Temperaturi apropiate de punctul Curie.* În acest caz vom dezvolta funcția Brillouin pentru valori mici ale argumentului. Astfel

$$\left[\frac{M(T)}{M(0)} \right]^2 = \frac{10}{3} \cdot \frac{(J+1)^2}{J^2 + (J+1)^2} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right), \quad (\text{VII.4.22})$$

Fig. VII. 9. — Dependența de temperatură a magnetizării spontane la temperaturi joase și date experimentale pentru fier și nichel.



respectiv

$$\frac{M(T)}{M(0)} \propto (T_c - T)^{1/2}. \quad (\text{VII.4.23})$$

3) *Comportarea în regiunea paramagnetică $T > T_c$.* În regiunea corespunzătoare unor argumente mici ale funcției Brillouin avem

$$B_J(x) \simeq \frac{J+1}{3J} x - \frac{J+1}{3J} \frac{2J^2 + 2J + 1}{30J^2} x^3 + \dots \quad (\text{VII.4.24})$$

Reținând primul termen al dezvoltării

$$M = Ng_J \mu_B J \frac{J+1}{3J} x = \frac{Ng_J^2 \mu_0 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} (H + N_{ii} M). \quad (\text{VII.4.25})$$

Magnetizarea spontană deasupra temperaturii T_c va fi nulă. Totuși sub acțiunea cîmpului extern H va apare o anumită magnetizare M a substanței. În cazul cînd H este de ordinul cîmpurilor magnetice uzuale și deci nu apar efecte de saturație, susceptivitatea magnetică este

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - \theta}, \quad (\text{VII.4.26})$$

unde C este denumită *constanta Curie* a sistemului

$$C = \frac{Ng_J^2 \mu_0 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B}, \quad (\text{VII.4.27})$$

iar

$$\theta = \frac{Ng_J^2 \mu_0 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B} N_{ii}. \quad (\text{VII.4.28})$$

Relația (VII.4.26) este cunoscută sub denumirea de *lege Curie-Weiss*. Conform teoriei cîmpului molecular temperatura Curie paramagnetică θ este egală cu temperatura Curie feromagnetică T_c . Datele experimentale relevă însă că aceste două temperaturi sînt diferite. Prezentăm în figura VII.10 dependența de temperatură a inversului susceptivității la

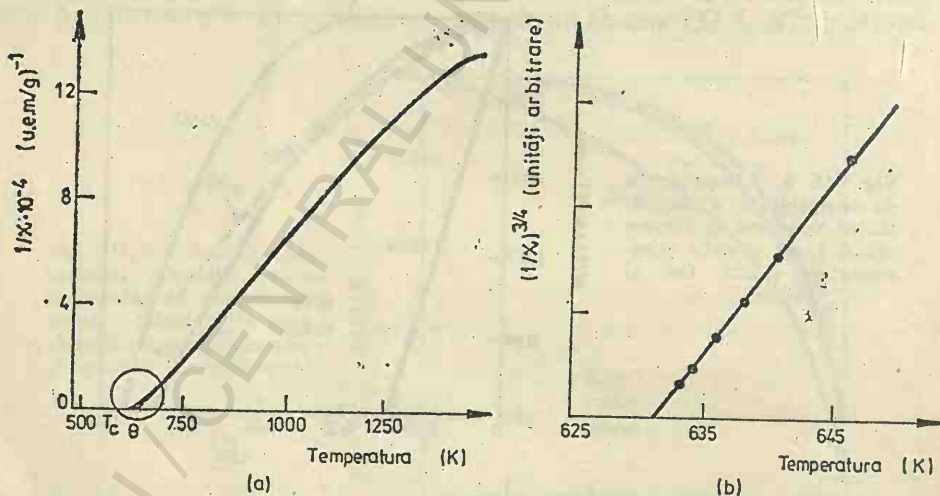


Fig. VII. 10. — Dependența de temperatură a inversului susceptivității magnetice la un corp feromagnetic (nichel): (a) la temperaturi ridicate și (b) în jurul punctului Curie.

un material feromagnetic (nichel). La temperaturi ridicate χ^{-1} urmează o relație de tip Curie-Weiss (VII.4.26) în timp ce în jurul temperaturii Curie feromagnetice susceptivitatea este descrisă de o relație

$$\chi^{-1} = C(T - T_c)^\gamma, \quad (\text{VII.4.29})$$

unde $\gamma = 4/3$ în cazul fierului și nichelului [42, 43].

Apare astfel o deosebire între temperatura Curie feromagnetică (la care $M = 0$) și cea paramagnetică (la care $1/\chi = 0$). Unele valori reprezentative T_c , θ și $M(0)$ pentru metalele redăm în tabelul VII.1. Momentul magnetic la saturație (exprimat în μ_B) $n = M(0)/N\mu_B$ are o valoare ce corespunde la un număr fracționar de magnetoni Bohr. În același timp,

TABELUL VII.1
Date privind unele metale feromagnetice.

Metalul	T_c (K)	θ (K)	$\frac{\theta - T_c}{T_c}$ (%)	Momentul de satura- ție la 0K (μ_B)	Momentul efectiv (μ_B)
Fier	1043	1093	4,79	2,22	3,18
Cobalt	1394	1428	2,44	1,73	3,12
Nichel	631	650	3,01	0,61	1,61
Gadolinu	293	302,5	3,24	7,55	7,94

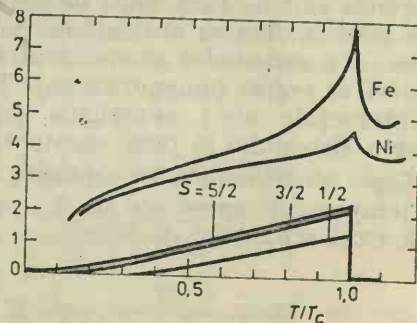
momentul efectiv dedus din constanta Curie, diferă de valoarea obținută din măsurători la saturație.

Modelul cîmpului molecular prezice că în absența cîmpului extern, căldura specifică, C_m , la $T > T_c$ va tinde la zero. Experimental nu se evidențiază o astfel de comportare. La temperaturi mai mari ca T_c rămîne o căldură specifică reziduală care scade cu temperatura. Această diferență în comportare rezultă ca urmare a neglijării ordinei de rază mică de acțiune la $T > T_c$.

Ținînd seama de relațiile (VII.4.14) și (VII.4.18) avem

$$C_m = - \frac{3J N k_B}{2(J+1)} \frac{d(M(T)/M(0))^2}{d(T/T_c)}. \quad (\text{VII.4.30})$$

Fig. VII. 11. — Dependența de temperatură a căldurii specifice pentru un feromagnet în modelul cîmpului molecular ($S = 1/2, 3/2$ și $5/2$) și respectiv în cazul fierului și nichelului (în unități R).



Mărimea discontinuității la $T = T_c$ poate fi evaluată înlocuind în (VII.4.30) relația (VII.4.22) cu $Nk_B = R$

$$\Delta C_m = \frac{5J(J+1)}{J^2 + (J+1)^2} R. \quad (\text{VII.4.31})$$

Valorile ΔC_m calculate în ipoteza că momentul magnetic se datorește spinului pentru $S = 1/2, 3/2$ și $5/2$ sînt prezentate în figura VII.11.

Rezultatele experimentale pentru nichel [44, 45] și fier [46] sînt calitativ similare cu cele teoretice, valorile fiind de același ordin de mărime (fig. VII.11). Acestea se pot compara direct numai după scăderea din valorile experimentale a contribuțiilor nemagnetice. Apar însă și deosebiri între acestea. Astfel:

a. Curba experimentală, imediat sub temperatura Curie, crește mai repede decît cea prezisă de relația (VII.4.30), și ca atare nu este în acord cu prezicerile modelului cîmpului molecular.

b. Modificarea în ΔC_m la T_c nu apare brusc. Aceasta se manifestă pe o plajă de temperatură ce se poate întinde pînă la 50 grade.

c. Deasupra temperaturii Curie apare o anumită căldură specifică ce este atribuită, calitativ, ordinii de rază mică de acțiune.

În ansamblu, teoria cîmpului molecular dă o descriere surprinzător de bună a celor mai importante proprietăți fizice ale feromagneților și anume: dependența de temperatură a magnetizării spontane, a susceptibilității magnetice la temperaturi înalte și a căldurii specifice. O analiză în detaliu evidențiază faptul că din punct de vedere cantitativ apar anumite deosebiri între datele experimentale și modelul teoretic. Astfel la temperaturi joase magnetizarea se îndepărtează de prezicerile modelului, urmînd o variație în $T^{3/2}$ sau T^2 , iar în jurul punctului Curie $M \propto (T_c - T)^\beta$, valoarea $\beta = 1/3$ observată experimental diferind de $\beta = 1/2$ evidențiată teoretic. Susceptivitatea magnetică în jurul punctului Curie este $\chi \propto (T - T_c)^{-\gamma}$ unde valoarea experimentală $\gamma = 4/3$ diferă de cea teoretică $\gamma = 1$. În același timp exponenții critici determinați pentru căldura specifică α , pentru izoterma critică δ , pentru lungimea de corelație între particule ν diferă de asemenea, comparativ cu cele prezise de teoria cîmpului molecular.

Datele experimentale, rezultat a numeroase cercetări au ridicat serioase îndoieli cu privire la valabilitatea aproximației cîmpului molecular. Totuși sistematizarea acestor date [6] a condus la descoperirea a două legi:

1. *Legea universalității.* În cazul sistemelor unde forțele de interacție între particule sînt de rază mică de acțiune, *exponenții critici* (β , γ) nu depind în mod fundamental decît de doi parametri geometrici: *dimensionalitatea* d a sistemului și *numărul de componente independente ale parametrului de ordine* (magnetizarea). Toți ceilalți parametri (simetria rețelei, interacțiile etc.) contribuie doar la valorile T_c nu însă la comportarea sistemului în jurul acestei temperaturi.

2. *Legea similitudinii.* Dependența de cîmpul extern H a magnetizării, la temperaturi apropiate de T_c , prezintă forme asemănătoare. Ca urmare a unei schimbări de scară

$$M \rightarrow \frac{M}{(T - T_c)^{\kappa_1}}, \quad H \rightarrow \frac{H}{(T - T_c)^{\kappa_2}}, \quad (\text{VII.4.32})$$

se poate realiza suprapunerea rezultatelor măsurărilor efectuate la diferite temperaturi, pe aceeași curbă. Această lege reduce la doi (κ_1 și κ_2) numărul de exponenți critici independenți, toți ceilalți exponenți putînd fi exprimați cu ajutorul acestora.

Modelul cîmpului molecular consideră o medie a interacțiilor luate după întregul cristal, la un atom dat. Astfel, se neglijează fluctuațiile în

orientarea spinilor vecini. Deci o teorie corectă va trebui să ia în considerare fluctuațiile care se produc într-o celulă formată din cel puțin vecinii de ordinul unu. Restricția privind interacțiile numai cu spinii vecini poate fi evitată în cazul cînd toate interacțiile sînt pozitive. Pentru aceasta, în relațiile dezvoltate precedent, vom înlocui $\mathcal{J}_{ii}$ prin $\sum_j z_i \mathcal{J}_{ij}$.

VII.4.2. Variația cu temperatura a coeficienților cîmpului molecular

Interacțiile de schimb sînt dependente de distanța care separă atomii. Deoarece cîmpul molecular reflectă valoarea medie a interacțiilor de schimb, în cristal, ar trebui ca acesta să varieze cu distanța. Creșterea temperaturii conduce la un efect de dilatare a cristallului, în același timp valoarea medie patritică a distanței instantanee, între atomi, crește ca urmare a agitației termice. Astfel este de așteptat ca interacția de schimb să varieze cu temperatura.

Néel [47] analizează dependența de temperatură a coeficienților cîmpului molecular și ca o consecință corecțiile ce trebuie aduse la constanta Curie experimentală. Să notăm prin $u(t)$ deplasările relative între doi atomi vecini. Notînd prin $\mathcal{J}_0$ interacția de schimb la 0 K, la o temperatură T avem

$$\mathcal{J} = \mathcal{J}_0 + u \frac{d\mathcal{J}}{dr} + \frac{1}{2} u^2 \frac{d^2\mathcal{J}}{dr^2} + \dots \quad (\text{VII.4.33})$$

Mediind relația (VII.4.33) și ținînd seama de (VII.4.10) avem

$$N_{ii} = N_{ii}(0) + \langle u \rangle_T \frac{dN_{ii}}{da} + \frac{1}{2} \langle u^2 \rangle_T \frac{d^2N_{ii}}{da^2} + \dots \quad (\text{VII.4.34})$$

unde a reprezintă distanța între atomii vecini de ordinul unu.

Variația distanței medii între doi atomi vecini este

$$\langle u \rangle_T = \alpha a T, \quad (\text{VII.4.35})$$

unde α reprezintă coeficientul de dilatare liniară. Similar

$$\langle u^2 \rangle_T = \frac{a^2}{3} \frac{RT}{v\kappa} \quad (\text{VII.4.36})$$

unde κ reprezintă coeficientul de compresibilitate, v este volumul molecular iar R constanta gazelor perfecte.

În acest caz coeficientul cîmpului molecular poate fi scris în forma

$$N_{ii} = N_{ii}(0)[1 + \gamma T], \quad (\text{VII.4.37})$$

unde

$$\gamma = \alpha \frac{a}{N_{ii}(0)} \frac{dN_{ii}}{da} + \frac{R}{6v\kappa} \frac{a^2}{N_{ii}(0)} \frac{d^2N_{ii}}{da^2}. \quad (\text{VII.4.38})$$

Această variație termică a coeficientului câmpului molecular modifică constantele ecuației de stare, în starea feromagnetică cit și cele descriind starea paramagnetică. Pe de altă parte rezultă o instabilitate a fazei feromagnetice care poate modifica tipul de tranziție.

Să notăm prin C și θ constanta Curie și respectiv temperatura Curie paramagnetică determinată experimental iar prin C_0 și θ_0 valorile reale (în absența dilatării termice). Vom avea :

$$M = \frac{C_0}{T} (H_m + H) = \frac{C_0}{T} [N_{ii}(1 + \gamma T) M + H]. \quad (\text{VII.4.39})$$

Susceptivitatea magnetică este

$$\chi = \frac{C_0}{T - \theta_0(1 + \gamma T)} = \frac{C_0}{T(1 - \gamma\theta_0) - \theta_0}. \quad (\text{VII.4.40})$$

Notînd

$$C = \frac{C_0}{1 - \gamma\theta_0} \text{ și } \theta = \frac{\theta_0}{1 - \gamma\theta_0} = CN_{ii}, \quad (\text{VII.4.41})$$

relația (VII.4.40) devine $\chi = \frac{C}{T - \theta}$.

Deci, experimental vom evidenția o relație de tip Curie-Weiss, avînd însă parametrii C și θ modificați în acord cu (VII.4.41).

Corecțiile (VII.4.41) nu pot fi neglijate, în special, în cazul sistemelor care au coeficienți de dilatare mari. De exemplu în cazul nichelului, plecînd de la anomaliile de dilatare [47] se estimează $\gamma\theta_0 = -0,146$. Dat fiind dificultatea de estimare a lui γ , arareori se fac corecții la valorile determinate experimental, C și θ , deși aceste corecții sînt relativ importante. Corecții asemănătoare trebuie realizate și în domeniul feromagnetic.

În cazul fiecărui material apare deci o variație a energiei de interacție cu distanța. Aceasta a condus pe Néel [48] la presupunerea că în cazul

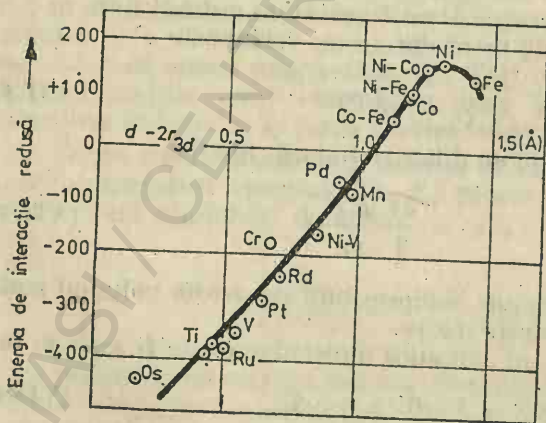


Fig. VII. 12. — Dependenta energiei de interacție în funcție de distanța între ionii magnetici ($d - 2r_{2d}$) — Curba Néel-Slater.

metalelor de tranziție din grupa fierului ar exista o curbă unică de variație a energiei de interacție cu distanța $N_{ii}(r)$. Această curbă este reprezentată în figura VII.12. Nichelul ocupă o poziție pe vîrfurile curbei, în

acest caz derivata de ordinul unu a energiei de schimb cu distanța este mică, în schimb derivata de ordinul doi este mare. Cobaltul se află pe partea ascendentă a curbei, în timp ce fierul pe ramura descendentă. Să calculăm de exemplu anomalia de volum a cobaltului cu ajutorul acestei curbe. Se obține $\Delta v/v = 2,7 \cdot 10^{-2}$, în timp ce valoarea observată experimental este $2,3 \cdot 10^{-2}$ în concordanță cu cea calculată. Deși această curbă nu are nici o justificare teoretică riguroasă, un mare număr de date experimentale susțin existența comportării evidențiate în figura VII.12.

VII.5. Metode de calcul al proprietăților magnetice utilizînd conceptul de cîmp efectiv

În analiza proprietăților magnetice ale unui sistem aproximația cîmpului molecular nu redă întru totul comportarea observată experimental. În același timp este imposibil de a considera interacțiunile de schimb între toate momentele magnetice ce constituie cristalul. Ca atare s-au dezvoltat modele intermediare în care, interacțiunile într-o anumită porțiune a cristalului sînt analizate în detaliu, efectul interacțiilor cu restul cristalului fiind luate în considerare sub forma unui cîmp efectiv.

Încă din 1934 Néel [42] evidențiază importanța fluctuațiilor, propunînd un model care consideră interacțiunile magnetice între un număr finit de atomi în rețea. Efectul interacțiilor cu ceilalți atomi ai cristalului se iau în considerare, definind un cîmp intern. Mărimea acestui cîmp cît și numărul de atomi în interacție este astfel determinat încît prezicerile modelului reproduc datele experimentale.

Ne propunem în cele ce urmează să discutăm unele modele „mixte” care consideră atît interacțiunile între un număr finit de momente cît și conceptul de cîmp efectiv.

Oguchi [49] analizează feromagnetismul unui sistem considerînd interacțiunile între doi spini în prezența unui cîmp efectiv H_e . Cîmpul efectiv este proporțional cu magnetizarea probei, fiind deci definit similar ca și în aproximația cîmpului molecular. Hamiltonianul ce descrie interacțiunile perechii de spini este

$$\mathcal{H}_0 = -2J_{ij}S_iS_j - g\mu_0\mu_B(S_{iz} + S_{jz})H_T, \quad (\text{VII.5.1})$$

unde cîmpul H_T include atît cîmpul efectiv datorită celor $(z-1)$ vecini ai atomului cît și cîmpul exterior.

Rezolvarea numerică a hamiltonianului (VII.5.1) pentru valori mici ale magnetizării, pentru $z = 6$ și respectiv $z = 8$ vecini, dă valorile $k_B T_c / J$ tabelate mai jos ($S = 1/2$):

	$z = 6$	$z = 8$
aproximația cîmpului molecular	3,0	4,0
modelul Oguchi	2,86	3,89

Se constată că temperatura Curie prezisă de acest model este mai mică comparativ cu cea dată de aproximația cîmpului molecular. Pentru

$T < T_c$ dar apropiat, magnetizarea spontană redusă prezintă o variație similară cu cea obținută în aproximația cîmpului molecular.

În apropiere de temperatura Curie susceptibilitatea magnetică nu mai este proporțională cu $(T - T_c)^{-1}$, dependența de temperatură a ace-

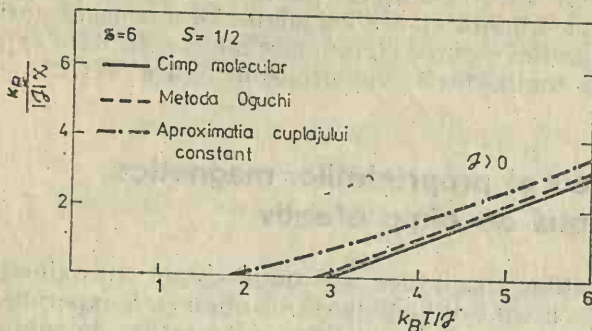


Fig. VII. 13. — Variația cu temperatura a inversului susceptibilității magnetice în modelul cîmpului molecular, Oguchi și aproximația cuplajului constant.

tea fiind ușor curbată. Raportul $\frac{\theta}{T_c}$ este 1,05 pentru rețeaua cubică simplă și respectiv 1,03 în cazul rețelei cubice cu volum centrat. Variația cu temperatura a inversului susceptibilității magnetice în acest model este redată în figura VII.13.

Dependența de temperatură a căldurii specifice în modelul Oguchi pleacă de la zero, la 0K, prezintă o creștere rapidă la $T = T_c$ și scade brusc apoi la o valoare diferită însă de zero. La temperaturi ridicate căldura specifică urmează o variație în T^2 apropiată de cea observată experimental.

Metoda Oguchi reprezintă o îmbunătățire a aproximației cîmpului molecular ca urmare a considerării interacțiilor de rază mică de acțiune. În intervalul de temperaturi scăzute, prezicerile modelului sînt apropiate de cele ale aproximației cîmpului molecular.

Kasteleijn și van Kranendonk [50] dezvoltă *aproximația cuplajului constant*, exprimînd funcția de partiție a unui feromagnet Heisenberg avînd cuplaj izotrop între spinii vecini în ordinul unu, în funcție de matricea de densitate a perechii de spini vecini. Plecînd de la matricea de densitate se introduce un hamiltonian efectiv $\mathcal{H}_c$ pentru o pereche de spini. Hamiltonianul $\mathcal{H}_c$ conține un termen de cuplaj izotrop de tip Heisenberg, un termen de cuplaj anizotrop de tip Ising și un termen reprezentînd un cîmp efectiv acționînd asupra celor doi spini ai perechii.

Magnetizarea spontană în apropiere de temperatura Curie, prezintă o variație de forma $M_s(T_c - T)^{1/2}$. Această comportare este evidențiată numai într-un domeniu de temperatură foarte restrîns înainte de T_c . În domeniul $0,9 \leq T/T_c \leq 0,99$ aproximația cuplajului constant prezice o variație a magnetizării de forma $(T_c - T)^{1/3}$, apropiată de datele obținute experimental. La temperaturi joase sistemul nu este saturat. De exemplu pentru $z = 6$, $M(T)/M(0) = 0,955$. Ca urmare, în această situație, aproximația cuplajului constant nu mai este bună.

Pentru un cîmp extern ce tinde la zero, ordinea de rază mică de acțiune la $T > T_c$ implică valori nenule ale energiei, căldurii specifice și entropiei, în acord cu datele experimentale. Modelul distinge punctul Curie paramagnetic de cel feromagnetic. La temperaturi ridicate ($J/k_B T \ll 1$) susceptibilitatea magnetică urmează o lege de tip Curie-Weiss.

Tranziția de la starea de ordine magnetică la cea paramagnetică [51] poate fi studiată utilizând tehnica introdusă în analiza fenomenelor de ordine-dezordine în aliaje [27], *metodă* cunoscută sub numele de *Bethe-Peierls-Weiss*. Să considerăm un atom i cu z vecini apropiați $i + 1, \dots, i + z$ acest ansamblu formînd o unitate structurală Ω . Atomii $i + 1, i + 2, \dots, i + z$ formează un înveliș în jurul atomului i . Cuplajul atomului i cu cei din stratul vecin cit și cuplajul între atomii din strat pot fi analizate riguros, problema sistemului cu $z + 1$ spini fiind rezolvabilă într-o analiză cuantică în măsura în care z nu este prea mare.

Presupunem că numărul cuantic de spin este $1/2$, problema putîndu-se complica, în cazul cînd admitem mai mult de un electron pe atom. Cuplajul atomilor $i + 1, \dots, i + z$ cu atomii exteriori complexului Ω se ia în considerare presupunîndu-se că influența acestor atomi poate fi reprezentată printr-un cîmp magnetic efectiv H_e ce acționează pe cei z atomi vecini. Mărima acestui cîmp este determinată din condiția ca momentul magnetic mediu al atomului central i , să fie identic cu cel al oricărui atom din atomii $i + z$. Vom discuta previziunile modelului, considerînd că interacțiunile între spini sînt descrise de un hamiltonian de tip Ising. În acest caz hamiltonianul total al sistemului $\mathcal{H}$ are forma

$$\mathcal{H} = -2J S_{zi} \sum_{j=1}^z S_{zj} - g\mu_0\mu_B H_e \sum S_{zi} - g\mu_B B S_{zi}. \quad (\text{VII.5.2})$$

Am presupus cîmpul de inducție B , cit și cel efectiv H_e orientate după direcția z . S_{zi} și S_{zj} , sînt componentele după axa z ale spinilor atomului central și respectiv a vecinilor de ordinul unu. S_{zi} are valori $\pm 1/2$ în timp ce $\sum S_{zj}$ poate avea valori între $-\frac{z}{2}$, $-\left(\frac{z}{2} - 1\right)$, $\dots$, $\frac{z}{2}$. Numărul de atomi asociați cu o valoare dată a lui $\sum S_{zj}$ este dat de numărul de moduri în care spinii ($\sum S_{zj} + (1/2)z$) paraleli la B pot fi aranjați pe cele z poziții.

Nu vom putea intra în detalii legate de dezvoltarea matematică a modelului. Aceasta prezice o temperatură de tranziție dată de [52, 53]

$$J/k_B T_c = \ln \left(\frac{z}{z-2} \right). \quad (\text{VII.5.3})$$

Într-o regiune imediat sub temperatura critică, T_c , cîmpul intern H_e și momentul magnetic al unui atom $\langle M \rangle$ sînt exprimate prin :

$$\left(\frac{g\mu_0\mu_B H_e}{2k_B T} \right)^2 \simeq \frac{3}{z} (z-1)(z/2-1) [\exp(J/k_B T) - \exp(J/k_B T_c)], \quad (\text{VII.5.4})$$

$$\langle M \rangle \simeq -\mu_B \frac{z}{z-1} \left(\frac{g\mu_0\mu_B H_e}{2k_B T} \right) =$$

$$= \mu_B \frac{z}{z-1} \left\{ \frac{3}{z} (z-1)(z/2-1) [\exp(J/k_B T) - \exp(J/k_B T_c)] \right\}^{1/2} \quad (\text{VII.5.5})$$

VII.6. Unde de spin

VII.6.1. Descrierea fenomenologică a undelor de spin

Punctul de plecare în dezvoltarea modelului undelor de spin a constituit-o observația lui Slater [54] privitor la faptul că soluțiile hamiltonianului de tip Heisenberg pot fi obținute în mod riguros dacă toți spinii cu excepția unuia sînt dispuși paralel. Bloch [55] a dezvoltat modelul matematic al unei de spin, evidențiind că la temperaturi joase dependența de temperatură a magnetizării urmează o lege în $T^{3/2}$.

În stare de echilibru, la zero absolut, toți spinii atomilor constituenți ai cristalului feromagnetic sînt aliniați paralel. Dacă vom introduce o deviație a spinului unui atom, această deviație nu va rămîne localizată. Ca urmare a interacțiilor de schimb cu spinii atomilor înconjurători, se va propaga prin cristal constituind o „undă de spin” sau un „pachet de spini”. O undă de spin corespunde deci propagării unei deviații de spin cu un număr de undă definit. Stările sistemului ce corespund excitării undelor de spin de numere de undă definite sînt valori proprii ale hamiltonianului Heisenberg

$$\mathcal{H} = -g\mu_B B \sum_i S_{iz} - 2J \sum_{\text{vecini}} S_i S_j \quad (\text{VII.6.1})$$

numai în măsura în care este prezentă o deviație de spin în sistem. Notînd prin S_i spinul rezultat al întregului cristal $S_i = \sum S_i$, suma tuturor spinilor individuali, valoarea proprie a lui (VII.6.1) poate fi calculată exact numai pentru $S_i = NS$ și $S'_i = NS - 1$, N fiind numărul atomilor magnetici din cristal.

Cum în general apar mai multe deviații ale spinilor, rezolvarea problemei considerînd hamiltonianul Heisenberg, se bazează pe unele aproximații. Esența acestora rezidă în următoarele: pentru valori mici ale numărului de spini n , ce deviază de la aranjarea paralelă caracteristică la $T = 0\text{K}$, diferența în energie între cele două stări poate fi privită ca aproximativ egală cu suma corespunzătoare pentru n deviații ale unui spin, calculate exact. Presupunerea aditivității energiilor implicînd deviațiile de spin nu este riguroasă. Astfel, de exemplu, dacă sînt prezente două deviații ale spinilor, energia sistemului va depinde de locul unde sînt acestea localizate (pe același atom, dacă $S > 1/2$, pe atomi vecini sau pe atomii aflați la distanță mai mare, a căror spini nu sînt cuplați prin hamiltonianul de interacție de tip Heisenberg). Ca atare undele de spin pot interacționa și deci principiul superpoziției nu va fi realizat cu acuratețe. În consecință, la energia totală a sistemului va trebui să aducem anumite corecții, ce pot fi interpretate fie ca „repulsii”, fie ca „atracții” ale deviațiilor spinilor. „Repulsiile” rezultă din faptul că nu poate apare mai mult de o deviație de spin pe un atom avînd $S = 1/2$ sau $2S$ unde de spin în cazul atomilor avînd spinul S . În cazul cînd se apropie de același atom mai mult de $2S$ unde de spin, acestea vor fi împrăștiate. Partea atractivă a interacțiilor se datorește faptului că energia de schimb totală a configurației în care două deviații de spin sînt localizate la atomii vecini în ordinul unu este mai scăzută decît cea a configurației în care două deviații de spin sînt separate prin distanțe mari. Într-o rețea unidimensională

această atracție poate da naștere la „complexe de spini” [56], adică la stări în care deviațiile de spin sînt legate între ele.

Pentru început vom considera modelul dezvoltat de Bloch. Baza aproximației acestui model o constituie faptul că la temperaturi suficient de joase, interacțiile între undele de spin pot fi neglijate.

Vom prezenta în cele ce urmează teoria semiclassicală a undelor de spin cît și dezvoltarea matematică a modelului undei de spin în formalismul Holstein-Primakoff. Modelul clasic este discutat de exemplu în lucrările [57, 58].

VII.6.2. Teoria semiclassicală a undelor de spin

O descriere intuitivă a undei de spin este cea propusă de Heller și Kramers [59–61]. În acest model spinii sînt considerați ca vectori clasici ce precesează în jurul axei de cuantificare. Modelul clasic al spinului dă rezultate în concordanță cu analiza cuantică, dacă lungimea vectorilor (în unități $\hbar$) este $\sqrt{S(S+1)}$, iar mărimea S_z poate lua valorile $-S, -S+1, \dots, S-1, S$.

Ne putem imagina o reprezentare clasică a undei de spin admitînd că momentele magnetice ale fiecărui atom, precesează descriind un con (fig. VII.14); mișcarea acestora fiind defazată de la atom la atom. Unda de spin e privită ca o mișcare de precesie a spinului atomului, într-un cîmp efectiv H_e echivalent cu efectul interacțiilor spinilor vecini. Spinii individuali nu sînt dirijați numai după axa z , avînd componente și în planul xy . În aproximația fazelor distribuite aleator, contribuția mediată a componentelor din planul xy , la energia de excitație a undelor de spin, este nulă.

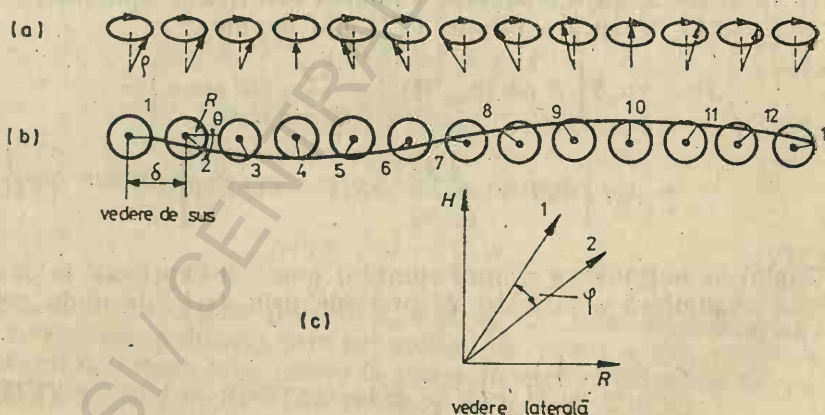


Fig. VII. 14. — Imaginea clasică a undei de spin.

În starea fundamentală toți cei N spini precesează în fază. În prima stare excitată spinul inversat este mediat după toți cei N spini, astfel încît componenta S_z a fiecărui spin va fi $S_z = S - 1/N$. Argumentul care stă la baza descrierii clasice îl constituie faptul că valoarea așteptată obținută prin analiza cuantică în starea dată de funcția de undă este exact $S - 1/N$.

Referindu-ne la figura VII.14, se observă că în rețea fiecare vector S_j diferă în fază de precedentul printr-un unghi θ , precesia spinilor apărând astfel sub forma unei unde continue. Cu cât va crește unghiul θ (deci k) va fi nevoie de o energie mai mare în excitarea undei de spin, ca urmare a faptului că energiile de interacție sînt mai mari.

Condiția de periodicitate a rețelei cere ca spinul $N+1$ să fie în fază cu primul, deci: $k\delta N/2\pi = 0, 1, 2, \dots, N-1$.

În cazul cînd N este mare, raza de precesie a spinului $R \ll \rho$ și deci unghiul φ este

$$\varphi \simeq \frac{R}{S} (1 - \cos k\delta). \quad (\text{VII.6.2})$$

În cîmpul efectiv H_e , asupra fiecărui spin, va acționa un cuplu $S_j \times H_e$. Ca urmare

$$\hbar \frac{dS_j}{dt} = \mu_0 \gamma S_j \times H_e, \quad (\text{VII.6.3})$$

unde $\gamma = g \frac{e}{2m_e}$.

Cîmpul H_e poate fi definit din hamiltonianul spinului j

$$\mathcal{H}_j = -g\mu_0\mu_B S_j \left[H + \frac{2\mathcal{J}}{g\mu_0\mu_B} \sum_z S_z \right]. \quad (\text{VII.6.4})$$

Astfel

$$\hbar \frac{dS_j}{dt} = \gamma\mu_0 S_j \times \left[H + \frac{2\mathcal{J}}{g\mu_0\mu_B} \sum_z S_z \right]. \quad (\text{VII.6.5})$$

În locul lui S_j să introducem valoarea efectivă a spinului S_e . În acest caz partea dreaptă a relației (VII.6.5) devine

$$\begin{aligned} D &= \gamma\mu_0 S \left[H \sin(S_e, H) + \frac{2\mathcal{J}}{g\mu_0\mu_B} 2S \sin \varphi \right] \simeq \\ &\simeq \mu_0 \gamma \left[RH + \frac{4\mathcal{J}}{g\mu_0\mu_B} SR(1 - \cos k\delta) \right]. \end{aligned} \quad (\text{VII.6.6})$$

Cuplul ce acționează asupra spinului poate fi exprimat în funcție de viteza unghiulară a mișcării de precesie prin $\hbar\omega R$, de unde relația de dispersie

$$\omega = \gamma\mu_0 H + 4 \frac{\mathcal{J}}{\hbar} S [1 - \cos(k\delta)]. \quad (\text{VII.6.7})$$

VII.6.3. Formalismul Holstein-Primakoff

Vom considera un sistem de spini S_j avînd mărimea S situați în nodurile rețelei, caracterizate prin vectorul de poziție r_j . Admitem că interacția de schimb este izotropă și cîmpul de inducție B dirijat după

axa z . Hamiltonianul sistemului este dat de relația (VII.6.1). Holstein și Primakoff [62] au dezvoltat o transformare ce utilizează notațiile cuantificării a doua, convenabilă în tratarea matematică a problemei :

$$S_j^+ \equiv S_{jx} + iS_{jy} = (2S)^{1/2} \left[1 - \frac{a_j^+ a_j}{2S} \right]^{1/2} a_j, \quad (\text{VII.6.8})$$

$$S_j^- \equiv S_{jx} - iS_{jy} = (2S)^{1/2} a_j^+ \left[1 - \frac{a_j^+ a_j}{2S} \right]^{1/2}, \quad (\text{VII.6.9})$$

$$S_{jz} \equiv S - a_j^+ a_j, \quad (\text{VII.6.10})$$

unde a^+ și a reprezintă operatorii de creare și anihilare bozonici. Aceștia satisfac relațiile de comutare $[a_j, a_i^+] = \delta_{ji}$.

Relațiile (VII.6.8) – (VII.6.10) pot fi deduse prin compararea elementelor de matrice ale operatorilor de spin în reprezentarea $\{\eta_i\}$ și ai operatorilor a_j și a_j^+ în reprezentarea $\{n_i\}$ a numerelor de ocupare. Trebuie să precizăm, că deși consacrat semnul egal în relațiile (VII.6.8) – (VII.6.10) este utilizat impropriu, cele două reprezentări avînd dimensiuni diferite ($2S$ și respectiv infinit). Egalitatea operatorilor, în fapt, reflectă identitatea elementelor de matrice, corespunzînd în reprezentările respective la un număr de ocupare a stărilor bozonice inferior sau egal cu $2S$.

Observăm că relația (VII.6.10) rezultă din (VII.6.8) și (VII.6.9) deci pentru fiecare atom există numai două componente independente ale spinului. Constantele mișcării lui (VII.6.1) sînt : patratul spinului total $(\sum_j S_j)^2$ și componenta după axa z a spinului total $\sum_j S_{jz}$. Starea fundamentală a sistemului considerat, format din N atomi este :

$$S^2 |F\rangle = NS(NS + 1) |F\rangle, \quad (\text{VII.6.11})$$

$$S_z |F\rangle = NS |F\rangle. \quad (\text{VII.6.12})$$

Vom introduce operatorul deviației spinului, $\mathcal{N}$

$$\mathcal{N} = NS - \sum_j S_{jz}. \quad (\text{VII.6.13})$$

Operatorul $\mathcal{N}$ are valori proprii $n_j = 0, 1, 2, \dots, 2S$. Starea cristalului poate fi deci caracterizată prin ansamblul de valori $n_j : |n_1 \dots n_j \dots n_N\rangle$. Operatorul de creare a_j^+ conduce la starea în care numărul de deviații de spin al atomului j se modifică de la n_j la $n_j + 1$

$$a_j^+ |n_1 \dots n_j \dots n_N\rangle = \sqrt{n_j + 1} |n_1 \dots n_j + 1 \dots n_N\rangle. \quad (\text{VII.6.14})$$

Operatorul de anihilare reduce numărul deviațiilor de spin al atomului j cu o unitate

$$a_j |n_1 \dots n_j \dots n_N\rangle = \sqrt{n_j} |n_1 \dots n_j - 1 \dots n_N\rangle. \quad (\text{VII.6.15})$$

Operatorul deviației de spin $\mathcal{N}$ poate fi exprimat în funcție de a și a_j prin

$$\mathcal{N} = \sum \mathcal{N}_j = \sum a_j^\dagger a_j. \quad (\text{VII.6.16})$$

În cazul cînd numărul de deviații de spin pe atomul j este $n_j = 2S$, vom avea

$$a_j^\dagger |n_1 \dots n_j \dots n_N\rangle = 0. \quad (\text{VII.6.17})$$

Această condiție suplimentară este în contradicție cu regulile de comutare ale lui $a_j^\dagger$ și a_j și ar trebui să avem $a_j^\dagger |2S\rangle = 0$. Analiza exactă a acestei limitări conduce la o interacție repulsivă între undele de spin, denumită de Dyson [63] *interacție cinematică*. Nu vom ține seama de această interacție, rezultatele ce le obținem corespund deci cazului cînd pe același atom nu vor apare mai mult de $2S$ deviații de spin.

Analizînd relațiile (VII.6.8) și (VII.6.9) se observă că elementele de matrice ale lui $S_j^\dagger$ și S_j între două stări $n_j = 1$ și $n_j = 0$ sînt egale, (exceptînd factorul $\sqrt{2S}$) cu elementele de matrice ale operatorilor a_j și $a_j^\dagger$ între aceleași stări. Aceasta evidențiază că există o echivalență riguroasă (atît timp cît numărul deviațiilor de spin va fi cel mult egal cu unu) între descrierea prin operatorii $S_j^\dagger$ și S_j și respectiv $a_j^\dagger$ și a_j . Rezultatul confirmă faptul că soluțiile hamiltonianului Heisenberg vor fi exacte în descrierea unei de spin, numai dacă deviația totală a spinului este egală cu unitatea.

Utilizînd operatorii a^+ și a , hamiltonianul (VII.6.1) se poate scrie

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -J \sum_{j,i} \left\{ (S - a_j^\dagger a_j)(S - a_i^\dagger a_i) + S \left[a_j^\dagger \left(1 - \frac{a_j^\dagger a_j}{2S} \right)^{1/2} \left(1 - \frac{a_i^\dagger a_i}{2S} \right)^{1/2} a_i + \right. \right. \\ & \left. \left. + \left(1 - \frac{a_j^\dagger a_j}{2S} \right)^{1/2} a_j a_i^\dagger \left(1 - \frac{a_i^\dagger a_i}{2S} \right)^{1/2} \right] \right\} - g\mu_B B \sum_j (S - a_j^\dagger a_j). \quad (\text{VII.6.18}) \end{aligned}$$

Expresia obținută în acest mod pentru hamiltonian este complicată și imposibil de diagonalizat exact. Aceasta poate fi aproximată reținînd primii termeni din dezvoltarea în serie a radicalilor (aproximație armonică). Aproximația este valabilă la temperaturi joase unde valoarea totală a deviațiilor de spin n_j este mică. În acest caz $\langle a_j^\dagger a_j \rangle \ll S$, astfel că

$$\begin{aligned} S_j^- & \simeq \sqrt{2S} \left(a_j^\dagger - \frac{a_j^\dagger a_j^\dagger a_j}{4S} \right); \\ S_j^+ & \simeq \sqrt{2S} \left(a_j - \frac{a_j^\dagger a_j a_j}{4S} \right). \end{aligned} \quad (\text{VII.6.19})$$

Hamiltonianul $\mathcal{H}$ în acest caz este dat de o formă pătratică

$$\mathcal{H}' = \mathcal{E}_0 - 2J \sum_{j,i} S(a_j^\dagger a_i - a_j a_i^\dagger) - g\mu_B B S \sum_j a_j^\dagger a_j, \quad (\text{VII.6.20})$$

unde

$$\mathcal{E}_0 = -\mathcal{J}NS^2 - g\mu_B BNS \quad (\text{VII.6.21})$$

reprezintă energia stării în care toți spinii sînt paraleli cu cîmpul magnetic exterior. Termenii de tip $a_j^\dagger a_l$ descriu transferul deviațiilor de spin între atomii vecini j și l .

Notînd prin $\mathcal{V}(a_j a_j^\dagger)$ diferența între hamiltonianul exact și cel aproximativ $\mathcal{H}'_0$ avem

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}'_0 + \mathcal{V}. \quad (\text{VII.6.22})$$

Termenul $\mathcal{V}$ nu are elemente de matrice între stările în care deviația de spin totală nu depășește unitatea; acesta descrie o interacție dinamică.

Operatorul $a_j^\dagger$ crează deviații de spin localizate la o singură poziție (presupunînd un atom pe celulă unitară). Pentru a ține seama de simetria de translație vom introduce operatori de creare și anihilare ce corespund la excitații nelocalizate de tip Bloch și anume:

$$b_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) a_j; \quad b_k^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) a_j^\dagger, \quad (\text{VII.6.23})$$

unde $\mathbf{r}_j$ este un vector avînd simetria de translație a rețelei. Vectorul de undă $\mathbf{k}$ se presupune a fi limitat la prima zonă Brillouin.

Operatorii $b_k^\dagger$ și b_k satisfac relațiile de comutare bozonice

$$[b_k, b_{k'}^\dagger] = \delta_{kk'}; \quad [b_k, b_{k'}] = [b_k^\dagger, b_{k'}^\dagger] = 0 \quad (\text{VII.6.24})$$

Hamiltonianul $\mathcal{H}'_0$ nu este diagonal în reprezentarea $\{n_i\}$. Transformarea Fourier (VII.6.23) permite diagonalizarea acestuia.

Sistemele de spini cuplate prin interacții de schimb au stări de energie joase asemănătoare unor unde. O undă de spin este cuantificată în unități numite *magnoni*. Sensul operatorilor b_k și $b_k^\dagger$ corespunde anihilării și respectiv creerii unui magnon de vector de undă $\mathbf{k}$. În regiunea de temperaturi joase avem numai cîteva unde de spin excitate. Ca urmare nu apar interacții complexe între undele de spin în acest domeniu de temperaturi.

Operatorul deviației de spin (VII.6.13) exprimat prin variabilele magnonice are forma

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_k &= NS - \frac{1}{N} \sum_{j,k,k'} b_k^\dagger b_{k'} \exp[i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}_j] = \\ &= NS - \sum_k b_k^\dagger b_k = NS - \sum_k n_k, \end{aligned} \quad (\text{VII.6.25})$$

n_k reprezentînd operatorul numărului de ocupare pentru starea $\mathbf{k}$ a magnonului. Numărul total de magnoni este deci egal cu numărul cuantic al deviației de spin totale.

Ținînd seama de observațiile anterioare, transformările inverse ale relațiilor (VII.6.23) se pot scrie:

$$a_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) b_k; \quad a_j^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) b_k^\dagger. \quad (\text{VII.6.26})$$

Utilizînd forma patratică a hamiltonianului de interacție și omițînd termenul constant avem

$$\mathcal{H}'_0 = -\mathcal{J}S_z \left[\sum_{\mathbf{k}} (\gamma_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+ + \gamma_{-\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}} - 2b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}}) \right] + g\mu_B B \sum_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}} \quad (\text{VII.6.27})$$

unde

$$\gamma_{\mathbf{k}} = \frac{1}{z} \sum_{\delta} \exp(i\delta\mathbf{k}) : \quad \delta=1, 2, \dots, z. \quad (\text{VII.6.28})$$

Se observă că

$$\sum_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}} = \frac{1}{z} \sum_{\delta} \sum_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\delta) = \frac{N}{z} \sum_{\delta} \delta_0.$$

Expresia fiind independentă de $\mathbf{k}$ rezultă că $\gamma_{\mathbf{k}} = \gamma_{-\mathbf{k}}$. Astfel hamiltonianul patratic se exprimă prin

$$\mathcal{H}'_0 = \sum_{\mathbf{k}} [2\mathcal{J}S_z(1 - \gamma_{\mathbf{k}}) + g\mu_B B] b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}}. \quad (\text{VII.6.29})$$

Expresia (VII.6.29) este o formă simplificată, deoarece nu am ținut seama de hamiltonianul interacției de schimb $\mathcal{V}$. Acesta conține termeni de ordin mai mare sau egal cu patru în raport cu variabilele magnonice. Se poate arăta că la temperaturi scăzute contribuția acestor termeni nu este importantă. Termenul $\mathcal{V}$ poate fi neglijat în cazul magnonilor avînd lungimi de undă mari.

Ținînd seama de (VII.6.24) putem scrie

$$\mathcal{H}'_0 = \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}}. \quad (\text{VII.6.30})$$

Din relațiile (VII.6.29) și (VII.6.30) avem

$$\omega_{\mathbf{k}} = 2\mathcal{J}S_z(1 - \gamma_{\mathbf{k}}) + g\mu_B B, \quad (\text{VII.6.31})$$

unde $n_{\mathbf{k}}$ este operatorul numărului de ocupare pentru magnonul de vector de undă $\mathbf{k}$.

În cazul cînd lungimea de undă este mult mai mare decît distanța între atomi, detaliile de structură nu au o importanță prea mare. În această „regiune elastică” putem presupune că $k\delta \ll 1$. Condiția $k\delta \ll 1$ reprezintă condiția corespunzătoare undelor de spin de lungime de undă mare. Astfel (în unități $\hbar$):

$$\omega_{\mathbf{k}} = \mathcal{J}S \sum_{\delta} (k\delta)^2 + g\mu_B B. \quad (\text{VII.6.32})$$

Relația (VII.6.32) în cazul rețelelor cubice simple (cs), cubice cu fețe centrate (cfc) și cubice cu volum centrat (cvc) are forma

$$\omega_{\mathbf{k}} = g\mu_B \mu_0 H + 2\mathcal{J}S(ka)^2, \quad (\text{VII.6.33})$$

unde a este constanta rețelei.

Plecînd de la relația (VII.6.33) se poate arăta că energia de schimb, corespunzătoare frecvenței ω_k a magnonului are forma legii de dispersie a unei particule de masă m^* , unde

$$m^* = \frac{\hbar}{4JSa^2}. \quad (\text{VII.6.34})$$

Într-adevăr, pentru $H = 0$, relația (VII.6.33) se poate scrie

$$\hbar\omega_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \quad (\text{VII.6.35})$$

În cazul materialelor feromagnetice obișnuite, avînd punctul Curie mai mare ca temperatura camerei, comparînd legea de dispersie observată experimental cu relația (VII.6.35), se determină valori m^* cu un ordin de mărime superioare masei electronului.

VII.6.4. Variația cu temperatura a magnetizării și a căldurii specifice

Vom considera cazul cînd cîmpul magnetic exterior ce acționează asupra sistemului este $B = 0$.

Dacă componentele S_x și S_y ale spinului sînt distribuite aleator, valoarea medie a lui n_k la temperatura T este

$$\langle n_k \rangle = \frac{\sum_k n_k \exp(-n_k \epsilon_k / k_B T)}{\sum_k \exp(-n_k \epsilon_k / k_B T)} = \frac{1}{\exp(\epsilon_k / k_B T) - 1}. \quad (\text{VII.6.36})$$

Unda de spin poate fi considerată ca o cuasiparticulă avînd energia k și impulsul asociat $p_k = \hbar k$. Aceste cuasiparticule se supun statisticii Bose-Einstein. „Gazul” de unde de spin este complet degenerat deoarece numărul de unde de spin nu este limitat.

Energia internă a „gazului” de magnoni aflat în unitatea de volum, în echilibru termic la temperatura T , este

$$U = \sum_k \epsilon_k \langle n_k \rangle_T = \sum_k \frac{\epsilon_k}{\exp(\epsilon_k / k_B T) - 1}, \quad (\text{VII.6.37})$$

sumarea făcîndu-se după toți vectorii k aflați în prima zonă Brillouin. Suma (VII.6.37) poate fi transformată într-o integrală. Deoarece la temperaturi joase $\langle n_k \rangle$ este mic (valori k mari), vom putea lua limita superioară de integrare ca infinită.

Să considerăm volumul unitate al rețelei cubice. Numărul de stări $\eta(k)$ cuprinse între k și $k + dk$ este

$$\eta(k) dk = \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3}. \quad (\text{VII.6.38})$$

Pentru rețeaua cubică în acord cu (VII.6.35) avem

$$\epsilon_k = Dk^2, \quad (\text{VII.6.39})$$

$$\eta(\epsilon_k) d\epsilon_k = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{1}{D} \right)^{3/2} \epsilon_k^{1/2} d\epsilon_k. \quad (\text{VII.6.40})$$

Astfel

$$U = \int_0^\infty \frac{\epsilon_k \eta(\epsilon_k) d\epsilon_k}{\exp(\epsilon_k/k_B T) - 1} = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{1}{D} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\epsilon_k^{3/2} d\epsilon_k}{\exp(\epsilon_k/k_B T) - 1}.$$

Introducînd variabila $x = \epsilon_k/k_B T$ rezultă

$$U = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{k_B T}{D} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{\exp(x) - 1}. \quad (\text{VII.6.41})$$

Notînd prin ζ funcția zeta a lui Riemann avem

$$\int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{\exp(x) - 1} = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \zeta(5/2).$$

Dezvoltînd funcția $\zeta(5/2)$ în serie, la temperaturi joase, se obține

$$U = \frac{0,45(k_B T)^{5/2}}{\pi^2 D^{3/2}}. \quad (\text{VII.6.42})$$

Contribuția magnonilor la căldura specifică

$$C = \frac{dU}{dT} = 0,13k_B \left(\frac{k_B T}{D} \right)^{3/2} \quad (\text{VII.6.43})$$

urmează o relație în $T^{3/2}$. Măsurătorile experimentale evidențiază o asemenea comportare [64].

Magnetizarea spontană, M , este dată de

$$M = g\mu_B S_z = g\mu_B (NS - \sum_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}}). \quad (\text{VII.6.44})$$

Variația magnetizării comparativ cu starea în care toți spinii sînt aliniați $M(0) = g\mu_B NS$ este

$$\Delta M = M(0) - M(T) = g\mu_B \sum_{\mathbf{k}} \langle n_{\mathbf{k}} \rangle. \quad (\text{VII.6.44}')$$

La temperaturi joase avem

$$\Delta M = \frac{g\mu_B}{2\pi^2} \left(\frac{k_B T}{D} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{\exp(x) - 1} dx.$$

De aici

$$\Delta M \simeq 0,05586 g \mu_B \left(\frac{k_B T}{D} \right)^{3/2}. \quad (\text{VII.6.45})$$

Relația (VII.6.45) evidențiază că la temperaturi joase magnetizarea urmează o lege în $T^{3/2}$, *legea lui Bloch*. Aceasta pare să descrie bine variația cu temperatura a magnetizării pînă la temperaturi $T/T_c \simeq 0,3$.

Să discutăm asupra alegerii limitei superioare a integralei, care a reprezentat de asemenea o aproximație. Integrala trebuie să o efectuăm după prima zonă Brillouin. Totuși admitînd o relație de forma (VII.6.44) am aproximat prima zonă Brillouin printr-o sferă, a cărei rază este k_M . Limita superioară aleasă a integralei nu dă erori în măsura în care $Dk_M^2/k_B T \gg 1$. Inegalitatea este valabilă în limita temperaturilor joase.

VII.6.5. Corecții de ordin superior

Legea lui Bloch, după care, magnetizarea urmează la temperaturi joase, o lege în $T^{3/2}$ a fost obținută plecînd de la hamiltonianul $\mathcal{H}_0$ dat de (VII.6.29) considerînd că ϵ_k prezintă o relație de dispersie parabolică $\epsilon_k = Dk^2$.

În domeniul de temperaturi joase, unde este valabilă aproximația armonică, dezvoltînd ϵ_k în serie de puteri a lui k , cu primul termen dat de relația (VII.6.39) se obține pentru magnetizare, o expresie ce cuprinde termenii unei serii de puteri a temperaturii. Pentru un spin S arbitrar avem

$$\frac{M(T)}{M(0)} = 1 - \frac{1}{S} \left[\zeta(3/2) \theta^{3/2} + \frac{3\pi}{4} \zeta(5/2) \theta^{5/2} + \frac{33\pi^2}{32} \zeta(7/2) \theta^{7/2} + \dots \right], \quad (\text{VII.4.46})$$

unde $\theta = \frac{k_B T}{8\pi S D}$ iar $\zeta(x)$ reprezintă funcția zeta a lui Riemann ($\zeta(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^x}$; $\zeta(3/2) = 2,612$; $\zeta(5/2) = 1,314$; $\zeta(7/2) = 1,127$).

În relația de mai sus am considerat cazul unei rețele cubice simple de latură a , unde $D = 4 S a^2$.

VII.6.6. Interacții între undele de spin

Dyson [63] discută corecțiile ce trebuie aduse legii $T^{3/2}$ ca urmare a considerării interacțiilor dinamice și cinematice. Descrierea unei de spin ca o rotație coerentă a unui număr mare de spini prin unghiuri mici, dă o explicație calitativă pentru valorile mici ale interacțiilor cinematice și dinamice. În această descriere interacția cinematică rezidă în limitarea numărului de stări permise, consecință a faptului că unghiurile de rotație au un domeniu de variație de 2π (și deci nu infinit). Această limitare devine importantă numai cînd sînt excitate unde de spin, prin unghiuri de rotație de ordinul un radian, cum este cazul în vecinătatea punctului Curie. Cu scăderea temperaturii probabilitatea de rotație prin unghiuri ce depășesc un radian descrește exponențial iar interacția cinematică corespunzătoare este mică.

Interacția dinamică poate fi evidențiată în modul următor. Să considerăm două unde de spin de lungimi de undă mari, ce se suprapun în aceeași regiune a rețelei cristaline. Acestea vor interfera în măsura în care cele două rotații corespunzătoare spinului total (într-o regiune a rețelei) nu comută. Deoarece două rotații ce au unghiuri mici aproape comută, interacția dinamică este întotdeauna mică. Astfel, unda de spin, de lungime de undă mare, fiind un fenomen nelocal, conduce la interacții ce au valori mici. Se pare deci că la temperaturi joase, descrierea unei unde de spin analizată mai sus este mai adecvată comparativ cu un model în care „gazul de deviații” este atașat unor poziții ale rețelei [65]. La temperaturi ridicate în special în vecinătatea punctului Curie situația este opusă.

Am notat prin $\mathcal{V}$ diferența între hamiltonianul Heisenberg exact $\mathcal{H}$ și $\mathcal{H}'_0$. Hamiltonianul perturbator este dat de

$$\mathcal{V} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \dots, \quad (\text{VII.6.47})$$

unde $\mathcal{H}_1$ grupează termenii independenți în S conținând 4 operatori, iar $\mathcal{H}_2$ termenii în $1/S$, conținând 6 operatori, dezvoltările ulterioare constituind o serie de termeni conținând puteri crescătoare întregi a lui $1/S$. De exemplu $\mathcal{H}_1$ este dat de expresia

$$\mathcal{H}_1 = -2\mathcal{J}_{ij} \sum_{i,j} \{a_j^\dagger a_i a_i^\dagger a_i - \frac{1}{2} (\mathcal{N}_j a_j a_i^\dagger + a_j a_i^\dagger \mathcal{N}_i + a_j^\dagger \mathcal{N}_j a_i + a_j^\dagger \mathcal{N}_i a_i)\}. \quad (\text{VII.6.48})$$

Introducând operatorii bozonici avem

$$\mathcal{H}_1 = \frac{\mathcal{J}}{N} \sum_{k_1, k_2, k_3, k_4} (\gamma_{k_1} + \gamma_{k_4} - 2\gamma_{k_2 - k_4}) \delta_{k_1 + k_2, k_3 + k_4} b_{k_1}^\dagger b_{k_2}^\dagger b_{k_3} b_{k_4}. \quad (\text{VII.6.49})$$

Termenul $\mathcal{H}_1$ cuprinde o contribuție diagonală $\mathcal{H}_{1d}$ în reprezentarea $\{n_k\}$ a interacției $\mathcal{H}_1$

$$\mathcal{H}_{1d} = -\frac{2\mathcal{J}}{N} \sum_{k_1, k_2} (\gamma_0 + \gamma_{k_1 - k_2} - \gamma_{k_1} - \gamma_{k_2}) n_{k_1} n_{k_2}. \quad (\text{VII.6.50})$$

$\mathcal{H}_2 = \mathcal{H}'_2 + \mathcal{H}'_1$ unde $\mathcal{H}'_1$ provine din operațiile de comutare efectuate pentru a aduce $\mathcal{H}_2$ sub forma unei sume de produse normale.

Primul studiu riguros privind importanța interacțiilor între undele de spini, la temperaturi joase, a fost realizat de Dyson [63]. Oguchi [66] utilizând formalismul H—P a regăsit o parte din rezultatele lui Dyson. Vom discuta în cele ce urmează unele din rezultatele acestor studii. Dyson [63] calculează secțiunile eficace de împrăștiere ale undelor de spin, plecând de la hamiltonianul Dyson

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{Dy} = \mathcal{H}'_0 + \mathcal{V}_1 = & \sum_k \epsilon_k b_k^\dagger b_k + \\ & + \frac{2\mathcal{J}}{N} \sum_{k_1, k_2, k_3, k_4} (\gamma_{k_1} - \gamma_{k_1 - k_3}) \delta_{k_1 + k_2, k_3 + k_4} b_{k_1}^\dagger b_{k_2}^\dagger b_{k_3} b_{k_4}. \end{aligned} \quad (\text{VII.6.51})$$

Acest hamiltonian poate fi obținut din hamiltonianul Heisenberg prin transformarea lui Maleev [67]:

$$S_j^+ = \sqrt{2S} a_j, \\ S_j^- = \sqrt{2S} a_j^+ \left(1 - \frac{\mathcal{H}_j}{2S}\right); \quad S_{zj} = S - a_j^+ a_j. \quad (\text{VII.6.52})$$

În fapt, transformarea lui Maleev și cea a lui Holstein-Primakoff sînt echivalente [68]. Dacă relația (VII.6.52) are comparativ cu formalismul H—P avantajul de a nu prezenta decît un termen de interacție dinamică, aceasta apare în detrimentul hermiticității lui $\mathcal{H}_{\text{Dy}}$ [69].

Dyson găsește drumul liber mijlociu λ al undei de spin de energie ϵ_k , în ansamblul de unde de spin, în echilibrul termic la temperatura T , pentru cazul particular al rețelei cubice de latură a

$$\lambda = \frac{aS^2}{\pi\zeta(5/2)} \frac{k_B T}{\epsilon_k} \left(\frac{k_B T}{8\pi\mathcal{H}} \right)^{-7/2}. \quad (\text{VII.6.53})$$

Pentru a estima importanța interacțiilor dinamice la temperatura critică, să evaluăm λ . La T_c undele de lungime de undă mari ($40a$) sînt cele mai numeroase. Drumul liber mijlociu al acestora este de ordinul a 2 000 distanțe interatomice. Undele de spin avînd energia superioară la $k_B T_c$, de lungime de undă $6a$ sînt de 100 de ori mai puțin numeroase și au la T_c încă un drum liber mijlociu de 50 distanțe interatomice [69]. Din aceste estimări rezultă că interacțiile dinamice între undele de spin sînt mici. În cazul considerării unei interacții Holstein-Primakoff, este dificil însă de afirmat aceasta. Limitînd dezvoltarea lui $\mathcal{H} = \mathcal{H}'_0 + \mathcal{H}_1$, putem regăsi expresia lui (VII.6.53) pentru λ [70] considerînd ciocnirile între perechi de unde de spini. În plus se poate evidenția că părțile diagonale în reprezentarea $\{n_k\}$ a lui $\mathcal{H}_{\text{Dy}}$ și $\mathcal{H}'_0$, $\mathcal{H}_1$ sînt identice.

Dyson a calculat contribuția la magnetizare a interacțiilor între undele de spin. În plus față de aceasta apare un termen în T^4 și anume $-3\pi/2S^2 \zeta(3/2) \zeta(5/2)(1 + 0,3/S)\theta^4$. Acest termen a fost regăsit de Oguchi. Termenul din ultima paranteză a fost însă estimat $(0,2/S)$. Mai recent [71] se evidențiază că acest dezacord numeric se datorește metodelor de calcul diferite și că expresia acestui coeficient este $0,295/S$.

Contribuția interacțiilor cinematice la funcția de partiție este dată de un termen adițional de forma $\exp(-AT_c/T)$, unde A este o constantă de ordinul unității. Ca atare termenul poate fi neglijat la temperaturi mijlocii și joase. Temperatura limită începînd cu care trebuie avut în vedere depinde de numărul cuantic de spin.

VII.6.7. Renormarea undelor de spin

Keffer și London [70] introduc noțiunea de cîmp efectiv proporțional cu magnetizarea medie a atomilor aflați în prima sferă de coordinație (vezi paragraful VII.6.2). În această situație fiecare spin va executa o mișcare de precesie în cîmpul magnetic efectiv H_e . Prezența undelor de spin conduce la micșorarea lui H_e , fapt ce produce o modificare în frecvența de rotație a spinului. Ca rezultat magnetizarea va varia mai rapid cu temperatura, comparativ cu valorile prezise de modelul Bloch.

Ipoteza cîmpului efectiv proporțional cu magnetizarea este echivalentă cu presupunerea că unghiul φ între doi spini succesivi $\varphi = k\theta a$ este de ordinul lui θ , dat de $\cos \theta = M(T)/M(0)$. Unghiul φ este mult mai mic ca θ la temperaturile la care sînt în principal excitate undele de lungime de undă mare. Va trebui astfel, să reconsiderăm presupunerea că $H_c \propto M$ [69], admitînd un spin efectiv proporțional la o anumită temperatură cu unghiul între doi spini vecini, adică $\langle S_i S_j \rangle$ respectiv $\langle \mathcal{H} \rangle$. Putem astfel scrie

$$\langle \mathcal{H} \rangle = -\mathcal{J} N z S^2 + \sum_k \epsilon_k \langle n_k \rangle + \dots = -\mathcal{J} N z \bar{S}^2. \quad (\text{VII.6.54})$$

În acest caz

$$\bar{S} = S \left(1 - \frac{\epsilon}{2|\epsilon_0|} \right), \quad (\text{VII.6.55})$$

unde $\epsilon = \sum_k \epsilon_k \langle n_k \rangle$ iar ϵ_0 dat de (VII.6.21) pentru $B = 0$.

Energia totală ϵ a undelor de spin fiind proporțională cu $T^{5/2}$ se obține pentru D o „renormare după energie”

$$D(T) = D(1 - bT^{5/2}), \quad (\text{VII.6.56})$$

unde D e coeficientul din relația $\epsilon_k \simeq Dk^2 \simeq (4\mathcal{J}Sa^2)k^2$.

Aceasta va conduce la un termen de corecție $T^{3/2} \times T^{5/2} = T^4$ pentru valorile $M(T)$.

Să analizăm valoarea medie a populației unei stări elementare. Vom alege un sistem (S) de unde de spin descrise prin $\mathcal{H} = \epsilon_0 + \sum_k \epsilon_k n_k + \sum_{k,l} \mathcal{V}_{kl} n_k n_l$ și sistemul (S_0) descris de hamiltonianul $\mathcal{H}_0$. Se operează în mod selfconsistent luînd valoarea medie a numărului de ocupare asupra sistemului (S'_0) de unde de spin cvasi-libere descrise de $\mathcal{H}'_0$ astfel ca $\langle \mathcal{H} \rangle = \langle \mathcal{H}'_0 \rangle$. În acest caz $\langle n_k \rangle$ este o soluție a ecuației [69]

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{\exp \left[\frac{1}{k_B T} (\epsilon_k + 2 \sum_l \mathcal{V}_{kl} \langle n_l \rangle) \right] - 1}. \quad (\text{VII.6.57})$$

Legea de distribuție (VII.6.57) este de tip Bose-Einstein. Sistemul (S) este deci echivalent la orice temperatură cu un sistem de unde de spin independente, a căror energii de excitație (sau energii renormate a undelor de spin) sînt egale cu energia undelor de spin în aproximația armonică, multiplicată printr-un termen selfconsistent care depinde de temperatură. Acest termen este o funcție de numerele de ocupare medii ale modurilor noi. Se definește factor de renormare raportul

$$\alpha_k(T) = \frac{\epsilon'_k(T)}{\epsilon_k}, \quad (\text{VII.6.58})$$

unde $\epsilon'_k(T) = \epsilon_k + 2 \sum_l \mathcal{V}_{kl} \langle n_l \rangle$

Problema renormării undelor de spin a fost studiată în detaliu de M. Bloch [72, 69]. Să analizăm dependența de temperatură a spectrului de energie al undelor de spin și a magnetizării.

Notind

$$\mathcal{V}'_{kl} = \frac{1}{8JN_zS^2} \epsilon_k \epsilon_l, \quad (\text{VII.6.59})$$

hamiltonianul $\mathcal{H}_{1d}$ poate fi scris prin

$$\mathcal{H}_{1d} = \frac{1}{8JN_zS^2} \sum_{k,l} \epsilon'_k \epsilon'_l n_k n_l = \sum_{k,l} \mathcal{V}'_{kl} n_k n_l. \quad (\text{VII.6.60})$$

Determinarea noilor energii de excitație plecînd de la (VII.6.60) conduce la $\epsilon'_k = \alpha(T) \epsilon_k$, unde $\alpha(T)$ este independent de k în aproximațiile folosite

$$\alpha(T) = \left(1 - \frac{1}{4JN_zS^2} \sum_l \epsilon_l \langle n_l \rangle \right). \quad (\text{VII.6.61})$$

Dependența de temperatură a spectrului undelor de spin se obține plecînd de la factorul de renormare $\alpha(T)$, comun tuturor modurilor, și care este o soluție a ecuației implicite

$$\alpha(T) = 1 - \frac{1}{4JN_zS^2} \sum_l \frac{\epsilon_l}{\exp \left[\frac{\alpha(T) \epsilon_l}{k_B T} \right] - 1}. \quad (\text{VII.6.62})$$

Numărul mediu de ocupare $\langle n_k \rangle$ și magnetizarea sistemului sînt date de

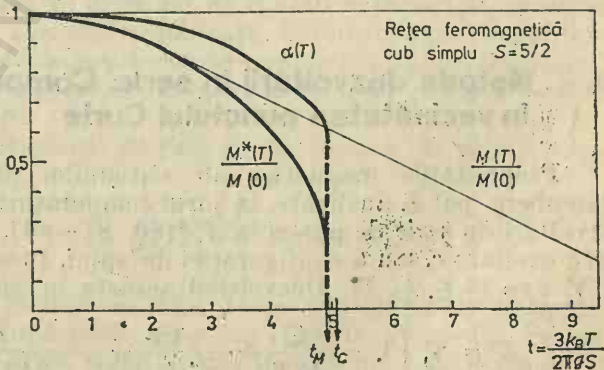
$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{\exp \left[\frac{\alpha(T) \epsilon_k}{k_B T} \right] - 1}, \quad (\text{VII.6.63})$$

$$\frac{M^*(T)}{M(0)} = 1 - \frac{1}{NS} \sum_k \langle n_k \rangle. \quad (\text{VII.6.64})$$

Relația (VII.6.64) poate fi comparată cu relația (VII.6.44') unde nu am considerat interacțiunile între undele de spini, în acest caz avînd însă valoarea $\langle n_k \rangle$ înlocuită prin $\langle n_k \rangle_0$.

Fig. VII. 15. — Dependența de temperatură a lui $\alpha(T)$ și $M^*(T)/M(0)$ în prezența interacțiilor între undele de spin și $M(T)/M(0)$ în absența interacțiilor între undele de spin. t_M și t_c sînt mărimi proporționale cu

$$T_M \text{ și } T_c \left(t = \frac{3k_B T}{2\pi JS} \right)$$



În figura VII.15 reprezentăm [69] dependența de temperatură a factorului de renormare $\alpha(T)$ și a magnetizărilor reduse $M^*(T)/M(0)$, $M(T)/M(0)$ în prezența și respectiv absența interacțiilor între undele de

spin (pentru $S = 5/2$). Se constată că $\alpha(T)$ descrește cu temperatura, comportare ce a fost observată la magnetită [69]. Astfel numărul de unde de spin excitate la orice temperatură este mai mare decât în absența interacțiilor. Aceasta explică scăderea mai rapidă a lui $M^*(T)$ decât a lui $M(T)$. Până la temperaturi apropiate de T_c modelul poate descrie convenabil comportarea unei substanțe feromagnetice. În jurul temperaturii de tranziție curbele prezintă un ansamblu de proprietăți anormale. Peste o temperatură T_M , $\alpha(T)$ nu mai are soluții reale. Valorile T_M sînt mai mici (cu circa 5%) ca T_c dar apropiate de temperatura de tranziție. În această zonă de temperatură interacțiile cinematice devin importante [69].

VII. 6.8. Comparație cu datele experimentale

Ne vom limita în cele ce urmează la comparația cu rezultatele obținute în cazul unor metale, la temperaturi joase. Faptul că magnetizarea spontană urmează o lege în $T^{3/2}$ a fost evidențiat însă cu mulți ani în urmă [73]. În același timp s-au considerat și termenii de ordin superior ai dezvoltării (neincluzînd interacțiile între undele de spin). Scriînd dependența de temperatură a magnetizării spontane în forma (VII.6.47). Keffer [74] prezintă valorile coeficienților termenilor în $T^{3/2}$ și $T^{5/2}$ pentru unele metale. În plus, s-a introdus un termen în T^2 pentru a lua în considerare excitațiile de tip Stoner ce apar în aceste sisteme. Acest termen este independent de modelul Heisenberg și implică numai simetria rețelei [74].

Lucrări de sinteză privind diferitele aspecte ale modelului undelor de spin, pot fi consultate în adăuție la materialul prezentat [69, 74, 75—77].

Aldred și colab. [78, 79] au studiat recent dependența de temperatură și cîmp a magnetizării în cazul fierului și nichelului. Rezultatele sînt consistente cu o lege în $T^{3/2}$. Două modificări, una implicînd un termen în $T^{5/2}$ în ecuația undei de spin și alta implicînd numai un termen în $T^{3/2}$, dar cu un coeficient dependent de temperatură, dau de asemenea rezultate în acord cu datele experimentale. Totuși pe baza experiențelor de împrăștiere inelastică de neutroni se sugerează că modelul ce implică un coeficient dependent de temperatură pare mai realist.

VII. 7. Metoda dezvoltării în serie. Comportarea în vecinătatea punctului Curie

Proprietățile magnetice ale sistemului descris de hamiltonianul Heisenberg, pot fi analizate, în jurul temperaturii Curie, folosind metoda dezvoltării în serie de puteri în T^{-1} [80, 81—89]. Notînd prin ϵ_c energia stării excitate c , sau a configurației de spini, funcția de partiție este $Z = \sum_c \exp(-\epsilon_c/k_B T)$. Dezvoltînd aceasta în serie de puteri, avem

$$\begin{aligned} Z &= \sum_c \left(1 - \frac{\epsilon_c}{k_B T} + \frac{\epsilon_c^2}{2!(k_B T)^2} - \frac{\epsilon_c^3}{3!(k_B T)^3} + \dots \right) = \\ &= N_s - \frac{1}{k_B T} \sum_c \epsilon_c + \frac{1}{(k_B T)^2} \sum_c \frac{\epsilon_c^2}{2!} \dots, \end{aligned} \quad (\text{VII.7.1})$$

unde am notat prin N_s numărul total de stări. Valoarea medie a energiei este $\langle \epsilon_c \rangle = \sum_c \epsilon_c / N_s$.

Relația (VII.7.1) poate fi scrisă

$$\frac{Z}{N_s} = 1 - \frac{\langle \epsilon_c \rangle}{k_B T} + \frac{\langle \epsilon_c^2 \rangle}{(k_B T)^2 2!} - \frac{\langle \epsilon_c^3 \rangle}{(k_B T)^3 3!} + \dots \quad (\text{VII.7.2})$$

Logaritmiind relația (VII.7.2), apoi dezvoltînd și grupînd termenii

$$\begin{aligned} \ln(Z/N_s) = & -\frac{\langle \epsilon \rangle}{k_B T} + \frac{(\langle \epsilon^2 \rangle - \langle \epsilon \rangle^2)}{(k_B T)^2 2!} - \\ & - \frac{\langle \epsilon^3 \rangle - 3\langle \epsilon^2 \rangle \langle \epsilon \rangle + 2\langle \epsilon \rangle^3}{(k_B T)^3 3!} + \dots \end{aligned} \quad (\text{VII.7.3})$$

Valorile $\langle \epsilon \rangle$, $\langle \epsilon^2 \rangle$ etc. depind de N , numărul ionilor în probă. Momentul magnetic al unui sistem conținînd un număr mare de particule este direct proporțional cu N , dat fiind faptul că efectele de suprafață sînt neglijabile. Aceasta cere ca $\ln(Z/N_s)$ să fie proporțional cu N , deci și fiecare termen al relației (VII.7.3). Această condiție este îndeplinită numai de primul coeficient al termenilor seriei (VII.7.3). Astfel, seria de puteri (VII.7.3) o rescriem

$$\ln(Z/N_s) = -\frac{\langle \epsilon_N \rangle}{k_B T} + \frac{\langle \epsilon_N^2 \rangle}{2! (k_B T)^2} - \frac{\langle \epsilon_N^3 \rangle}{3! (k_B T)^3} + \dots \quad (\text{VII.7.4})$$

Funcția de partiție poate fi scrisă și în forma

$$Z = \text{Tr} \exp (\mathcal{H} / k_B T) \quad (\text{VII.7.5})$$

Avem în vedere pentru aceasta, că în evaluarea valorii medii a unei mărimi, după toate stările sistemului, nu este necesar să fie folosite funcțiile de undă reale ale sistemului, ci orice set de funcții ortonormat, complet, obținut din setul corect, formînd combinații liniare. Suma elementelor diagonale este independentă de setul ales de combinații liniare ortogonale, respectiv independent de reprezentarea aleasă. Deci Tr poate fi evaluat utilizînd orice reprezentare.

Pentru a evalua coeficienții de dezvoltare în serie se pleacă de la hamiltonianul

$$\sum_c \epsilon_c = -\frac{1}{2} \sum_c \sum_{i,j} \mathcal{J}_{ij} \langle \sigma_i \sigma_j \rangle, \quad (\text{VII.7.6})$$

unde $\sigma_i = 2 S_i$, sumarea făcîndu-se după toate configurațiile de spini c și în fiecare configurație după toate perechile (i, j) în interacție. Se consideră numai interacțiile între spinii vecini în ordinul unu. Considerăm $\mathcal{J}_{ij} = \mathcal{J} = \text{constant}$.

$$\sum_c \epsilon_c = -\frac{1}{2} \mathcal{J} N_z \sum_c (\sigma_i \sigma_j), \quad (\text{VII.7.7})$$

unde fiecare din ionii N interacționează cu $2z$ vecini. De aici

$$\langle \epsilon \rangle = \langle \epsilon \rangle_N = -\frac{1}{2} N z \mathcal{J} \langle (\sigma_i \sigma_j) \rangle \quad (\text{VII.7.8})$$

Calculul coeficienților se face :

- a) — determinînd numărul perechilor în probă ;
- b) — calculînd valoarea medie a produsului $\sigma_i \sigma_j$.

Să schițăm această problemă pentru termenul

$$\begin{aligned} N_S \langle \epsilon^2 \rangle &= \sum_c \epsilon_c^2 = \frac{1}{4} \mathcal{J}^2 \sum_c \left[\sum_{i,j} (\sigma_i \sigma_j) \right]^2 = \\ &= \frac{1}{4} \mathcal{J}^2 \sum_c (\sigma_i \sigma_j + \sigma_j \sigma_k + \sigma_k \sigma_l + \dots)^2. \end{aligned} \quad (\text{VII.7.9})$$

În relația (VII.7.9) există trei tipuri de produse : (1) implicînd doi ioni $(\sigma_i \sigma_j)^2$; (2) implicînd trei ioni $(\sigma_i \sigma_j)(\sigma_j \sigma_k)$; (3) implicînd patru ioni $(\sigma_i \sigma_j)(\sigma_k \sigma_l)$. Pentru tipul (1) vor fi Nz perechi distincte; pentru tipul (2), $(4z-2)$ căi de a forma grupe de trei, iar pentru tipul (3), $Nz - (4z-1)$ căi de a selecta în mod independent a doua pereche. Reținînd numai termenii proporționali cu N avem

$$\begin{aligned} \langle \epsilon^2 \rangle_N &= \frac{1}{4} \mathcal{J}^2 [Nz \langle (\sigma_i \sigma_j)^2 \rangle + Nz(4z-2) \langle (\sigma_i \sigma_j)(\sigma_j \sigma_k) \rangle - \\ &\quad - Nz(4z-1) \langle (\sigma_i \sigma_j)(\sigma_k \sigma_l) \rangle]. \end{aligned} \quad (\text{VII.7.10})$$

Complexitatea analizei combinatorii crește pe măsura ce luăm în considerare și termenii următori.

Pentru a calcula valorile medii ale produselor implicate în relația (VII.7.10), vom admite $S = 1/2$. Cazul unui spin $S \neq 1/2$ a fost analizat de Rushbrooke și Wood [87]. Funcția de undă este

$$\chi = \chi_1(1) \cdot \chi_2(2) \cdot \chi_3(3) \dots \chi_N(N), \quad (\text{VII.7.11})$$

unde $\chi_n(n)$ poate fi atît de tip $\chi_\alpha(n)$ cît și $\chi_\beta(n)$ (vezi relația (VII.2.5)).

Să determinăm valoarea medie a lui $\langle (\sigma_i \sigma_j) \rangle = \langle (\sigma_{ix} \sigma_{jx} + \sigma_{iy} \sigma_{jy} + \sigma_{iz} \sigma_{jz}) \rangle = \langle (\sigma_{ix} \sigma_{jx}) \rangle + \langle (\sigma_{iy} \sigma_{jy}) \rangle + \langle (\sigma_{iz} \sigma_{jz}) \rangle$. Ținem seama că σ_i și σ_j operează numai pe $\chi_i(i)$ și $\chi_j(j)$ în funcția de undă (VII.7.11). Astfel se obține

$$\sigma_{ix} \sigma_{jx} \chi_i(i) \chi_j(j) = \pm \chi_i(i) \chi_j(j). \quad (\text{VII.7.12})$$

Valoarea medie $\langle (\sigma_{iz} \sigma_{jz}) \rangle = 0$, deoarece funcțiile χ_i și χ_j sînt aceleași sau diferite, urmînd două căi.

Pentru evaluarea termenilor $\langle (\sigma_{ix} \sigma_{jx}) \rangle$ și $\langle (\sigma_{iy} \sigma_{jy}) \rangle$ avem în vedere că produse ale lui χ_α și χ_β nu sînt funcții proprii ale lui $\sigma_{ix} \sigma_{jx}$ sau $\sigma_{iy} \sigma_{jy}$. Să considerăm configurații de forma $\chi_\alpha(i) \chi_\beta(j)$

$$\sigma_{ix} \sigma_{jx} \chi_\alpha(i) \chi_\beta(j) = \chi_\beta(i) \chi_\alpha(j). \quad (\text{VII.7.13})$$

Valoarea proprie ($\sigma_{ix}\sigma_{jx}$) poate fi obținută reținând că χ_α (sau χ_α^+) ia valorile 1 și respectiv 0 pentru $\sigma = +1$ și -1 , în timp ce χ_β (sau χ_β^+) ia valoarea 0 și respectiv 1. Astfel $(\sigma_{ix}\sigma_{jx}) = 1 \times 0 \times 0 \times 1 + 1 \times 0 \times 1 \times 0 + 0 \times 1 \times 0 \times 1 + 0 \times 1 \times 1 \times 0 = 0$, cei patru termeni corespund la 4 combinații posibile cu $\sigma_i = \pm 1, \sigma_j = \pm 1$ în $\chi_\alpha(i)\chi_\beta(j)\sigma_{ix}\sigma_{jx}\chi_\alpha(i)\chi_\beta(j) = \chi_\alpha(i)\chi_\beta(j)\cdot\chi_\beta(i)\chi_\alpha(j)$. Rezultate similare se obțin și pentru alte combinații, astfel că în final avem $\langle(\sigma_{ix}\sigma_{jx})\rangle = 0$. Similar se poate arăta că $\langle(\sigma_{iy}\sigma_{jy})\rangle = 0$ și deci în final $\langle(\sigma_i\sigma_j)\rangle = 0$. Calculul poate fi extins pentru $S \neq 1/2$; și în acest caz coeficientul primului termen este nul. Acest rezultat apare ca o echivalență a direcțiilor $+z$ și $-z$.

Termenul $\langle(\sigma_i\sigma_j)\rangle^2$ poate fi scris

$$\begin{aligned} \langle(\sigma_i\sigma_j)^2\rangle &= \langle(\sigma_{ix}\sigma_{jx})^2\rangle + \langle(\sigma_{iy}\sigma_{jy})^2\rangle + \langle(\sigma_{iz}\sigma_{jz})^2\rangle + \\ &+ 2\langle(\sigma_{ix}\sigma_{jx}\sigma_{iy}\sigma_{jy})\rangle + 2\langle(\sigma_{ix}\sigma_{jx}\sigma_{iz}\sigma_{jz})\rangle + 2\langle(\sigma_{iy}\sigma_{jy}\sigma_{iz}\sigma_{jz})\rangle. \end{aligned} \quad (\text{VII.7.14})$$

Urmărind raționamentul de mai sus se poate arăta că fiecare din primii trei termeni (de selfcorelație) din relația (VII.7.14) contribuie cu $+1$, în timp ce termenii următori (de corelații încrucișate) prin zero, astfel că $\langle(\sigma_i\sigma_j)^2\rangle = 3$. Deci

$$\langle\epsilon^2\rangle_N = \frac{3}{4} \mathcal{J}^2 N z. \quad (\text{VII.7.15})$$

Pe baza acestei analize, se pot scrie termenii din dezvoltarea în serie a funcției de partiție și deci calcula susceptivitatea magnetică:

$$\chi = \frac{1}{\mu_0} \frac{\partial^2}{\partial H^2} (k_B T \ln Z) \quad (\text{VII.7.16})$$

Introducînd notațiile $\frac{k_B T}{\mathcal{J}} = y_s$ și $\bar{\chi} = \frac{\mathcal{J} \chi}{N \mu_0 g^2 \mu_B^2}$, avem

$$\frac{1}{\bar{\chi}} = 1 + \sum_{n \geq 1} \frac{a_n}{y_s^n} \quad (\text{VII.7.17})$$

În acord cu relația (VII.7.17), pentru $n = 1$, obținem legea Curie-Weiss. Pe măsura considerării a cît mai mulți termeni, susceptivitatea se va apropia tot mai mult de valoarea ce ar reprezenta soluția exactă. În practică, calculele se opresc la primii 5 termeni. Pentru a îmbunătății convergența seriei și a studia comportarea susceptivității magnetice în apropierea de punctul Curie s-a utilizat metoda Padé [90–91]. Calculele evidențiază că susceptivitatea magnetică prezintă o dependență de temperatură în jurul temperaturii Curie $\left(\frac{T - T_c}{T_c} \ll 1\right)$ de forma

$$\chi \propto (T - T_c)^{-m} \quad \text{cu} \quad m = \frac{4}{3}. \quad (\text{VII.7.18})$$

Rezultatele experimentale ([42, 43, 92–94] confirmă această valoare m .

Să determinăm temperaturile Curie folosind metoda dezvoltării în serie. Pentru aceasta pot fi utilizate două modalități de calcul:

a — Localizarea singularității, căutând rădăcinile aproximațiilor succesive $\chi_n^{-1} = 0$.

b — Localizarea singularității funcției susceptivității, exprimate printr-o serie de puteri, căutând raza de convergență

$$\frac{k_B T_c}{\mathcal{J}} \Rightarrow \frac{a_n}{a_{n-1}}. \quad (\text{VII.7.19})$$

Metoda dezvoltării în serie nu conduce la un criteriu unic pentru definirea temperaturii Curie.

Brown și Luttinger [83] prezintă valori $k_B T_c / \mathcal{J}$ pentru $S=1/2, 3/2, 2, 5/2$ și 3 și valori n cuprinse între 1 și 4. Analiza rezultatelor evidențiază

TABELUL VII.2

Valorile $k_B T_c / \mathcal{J}$ obținute pentru $S = 1/2$ în diferite modele

Metoda	$S = 1/2$	
	$z = 6$	$z = 8$
Cîmp molecular	3,0	4,0
Oguchi	2,86	3,89
Cuplaj constant	1,82	2,88
Bethe-Peierls-Weiss	1,85	2,90
Dezvoltări în serie		
$n = 5$ [96] $\frac{a}{b}$	$\frac{1,834}{1,92}$	$\frac{2,787}{2,70}$

a obținută din $\chi_n^{-1} = 0$; b obținută

$$\text{din } \frac{a_n}{a_{n-1}}$$

că aproximațiile succesive tind să convergească spre o valoare definită T_c , astfel încît în mod obișnuit primii 4 termeni sînt suficienți în a localiza limita de convergență, iar pe de altă parte limitele convergenței celor două metode sînt aceleași sau aproape aceleași. Aceasta reprezintă deci o justificare ulterioară a metodei de dezvoltare în serie și a criteriilor utilizate în definirea temperaturilor Curie.

Să facem o comparație între valorile $k_B T_c / \mathcal{J}$ pentru unele rețele în cazul spinului $S = 1/2$ (tabelul VII.2). Se constată că valorile $k_B T_c / \mathcal{J}$ obținute în aproximația cîmpului molecular sînt cu circa 38% mai mari decît cele obținute prin metoda dezvoltării în serie. În măsura în care nu impunem condiția restrictivă ca și cîmpul efectiv să fie proporțional cu magnetizarea, se observă o scădere a valorilor T_c , acestea apropiindu-se treptat de valorile obținute

prin metoda dezvoltării în serie. Aproximațiile Oguchi, cuplajul constant și B.P.W. apar ca etape intermediare.

VII. 8. Rezolvarea hamiltonianului Heisenberg folosind metoda funcțiilor Green

Bogolyubov și Tyablikov [95] au aplicat metoda funcțiilor Green bitemporale la un feromagnet Heisenberg, avînd spinul $S = 1/2$ și au obținut expresia magnetizării prin decuplarea ecuației funcției Green. În cel mai scăzut ordin de decuplare, respectiv aproximația fazei aleatoare, această metodă evidențiază următoarele:

1). Magnetizarea spontană nu există în cazul uni- și bidimensional.

2). În dezvoltarea la temperaturi joase a magnetizării spontane termenii $T^{3/2}$, $T^{5/2}$, $T^{7/2}$ concordă cu cei ai lui Dyson [63] iar termenul în T^4 este egal cu cel obținut de același autor, folosind aproximația Born în ordinul unu. Se evidențiază un termen suplimentar în T^3 față de rezultatul obținut de Dyson.

3). La temperaturi ridicate susceptivitatea magnetică are un termen principal care e în concordanță cu cel obținut prin metoda dezvoltării în serie.

4). Există o temperatură Curie definită prin cerința ca magnetizarea spontană să se anuleze. Indicele critic în apropiere de această temperatură este $\beta = 1/2$.

5). Susceptivitatea magnetică este infinită la temperatura Curie, iar $\gamma = 2$ (relația VII. 4.29).

6). Magnetizarea M este o funcție antisimetrică de cîmpul magnetic ($M(H) = -M(-H)$).

Ulterior, s-a căutat să se îmbunătățească aproximația fazei aleatoare în sensul de a extinde decuplajul în cel mai scăzut ordin pentru $S = 1/2$ la valori mai mari ale spinului, de a folosi aproximația Hartree-Fock sau de a analiza ecuațiile funcției Green în ordinul doi. Astfel, s-a extins aproximația fazei aleatoare pentru valori mai mari ale spinului [96–98]. Oguchi și Honma [99] au utilizat funcția Green definită prin operatori de spin și au discutat aceasta, folosind transformarea Oguchi. Callen [100] a decuplat funcția Green în ordinul doi introducînd un parametru empiric $\alpha = \langle S_z \rangle / 2S^2$. Un număr de lucrări au avut în vedere modificarea aproximației Callen. Aceeași problemă este analizată de unii autori folosind ecuația funcției Green în ordinul doi [101]. În ultimii ani un număr mare de studii au fost axate pe utilizarea funcțiilor Green în analiza comportării materialelor magnetice.

Să introducem funcția Green bitemporală

$$G_{ji}(t - t') = \langle\langle S_j^+(t); S_i^-(t') \rangle\rangle = -i\theta(t - t') \langle[S_j^+(t), S_i^-(t')]\rangle. \quad (\text{VII.8.1})$$

Transformata Fourier a funcției Green, $G_{ji}(\epsilon)$ satisface următoarea ecuație de mișcare :

$$\begin{aligned} \epsilon G_{ji}(\epsilon) &= \frac{1}{2\pi} \langle[S_j^+ S_i^-] \rangle \delta_{ij} + 2\mu_B B G_{ji}(\epsilon) - \\ &- 2 \sum_k \mathcal{J}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k) \langle\langle S_{zj} S_k^+ - S_{zk} S_j^+; S_i^- \rangle\rangle_\epsilon. \end{aligned} \quad (\text{VII. 8.2})$$

În membrul doi al relației (VII. 8.2) apare o funcție Green de ordin superior, fapt care face ca problema să nu poată fi rezolvată exact. Pentru determinarea lui $G_{ji}(\epsilon)$ va trebui să introducem o aproximație ce are în vedere reducerea funcției Green la gradul unu.

Aproximația fazei aleatoare [95] constă în a ignora fluctuațiile lui S_{zj} și a înlocui acest operator prin valoarea sa medie

$$\langle\langle S_{zj} S_k^+; S_i^- \rangle\rangle \rightarrow \langle S_z \rangle \langle\langle S_k^+; S_i^- \rangle\rangle. \quad (\text{VII. 8.3})$$

Deoarece această aproximație dă rezultate nesatisfăcătoare în ambele domenii de temperatură, Callen [100] propune limitarea ierarhiei funcțiilor Green printr-o decuplare de forma

$$\langle\langle S_{zj} S_k^+ ; S_i^- \rangle\rangle \rightarrow \langle S_z \rangle \langle\langle S_k^+ ; S_i^- \rangle\rangle - \alpha \langle S_j^- S_k^+ \rangle \langle\langle S_j^+ ; S_i^- \rangle\rangle. \quad (\text{VII. 8.4})$$

Această decuplare se obține folosind pentru S_{zj} expresia

$$S_{zj} = \alpha S + \frac{1}{2} (1 - \alpha) S_j^+ S_j^- - \frac{1}{2} (1 + \alpha) S_j^- S_j^+ \quad (\text{VII.8.5})$$

unde din considerente fizice Callen adoptă

$$\alpha = \frac{1}{2S^2} \langle S_z \rangle. \quad (\text{VII.8.6})$$

Folosind această aproximație de decuplare, ecuația de mișcare (VII. 8.2) devine

$$\begin{aligned} \epsilon G_{ji}(\epsilon) = & \frac{1}{2\pi} (1 - \alpha \mathcal{N}) \delta_{ji} + 2\mu_B B G_{ji}(\epsilon) - 2\langle S_z \rangle \sum_k \mathcal{J}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k) \times \\ & \times [G_{ki}(\epsilon) - G_{ji}(\epsilon)] + \frac{\langle S_z \rangle}{S^2} \sum_k \mathcal{J}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k) \times \\ & \times [\langle S_j^- S_k^+ \rangle G_{ji}(\epsilon) - \langle S_k^- S_j^+ \rangle G_{ki}(\epsilon)] \end{aligned} \quad (\text{VII.8.7})$$

unde $\mathcal{N}$ este dat de relația (VII. 6.16).

Relația (VII. 8.7) reprezintă un set de ecuații cuplate pentru diferite perechi (ki) și (ji) . Ținând seama de invarianța la translație în cristal (vezi paragraful IV. 2.4) vom folosi transformatele Fourier :

$$G_{\mathbf{k}}(\epsilon) \equiv \sum_{\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i} \exp[-i(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i) \mathbf{k}] G_{ji}(\epsilon), \quad (\text{VII.8.8})$$

$$\mathcal{J}(\mathbf{k}) \equiv \sum_{\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i} \exp[-i(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i) \mathbf{k}] \mathcal{J}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i). \quad (\text{VII.8.9})$$

Ecuația (VII. 8.7) se scrie

$$\begin{aligned} \epsilon G_{\mathbf{k}}(\epsilon) = & \frac{1 - 2\mathcal{N}}{2\pi} + 2\mu_B B G_{\mathbf{k}}(\epsilon) - 2\langle S_z \rangle [\mathcal{J}(\mathbf{k}) - \mathcal{J}(0)] G_{\mathbf{k}}(\epsilon) + \\ & + \frac{\langle S_z \rangle}{NS^2} \sum_{\mathbf{k}'} [\mathcal{J}(\mathbf{k}') - \mathcal{J}(\mathbf{k}' - \mathbf{k})] f(\mathbf{k}') G_{\mathbf{k}}(\epsilon), \end{aligned} \quad (\text{VII.8.10})$$

unde $f(k')$ reprezintă funcția de distribuție a bozonilor

$$f(k') \equiv \sum_{R_j - R_i} \exp[-i(R_j - R_i)k'] \langle S_i^- S_j^+ \rangle. \quad (\text{VII.8.11})$$

Din ecuația (VII. 8.10) rezultă

$$G_k(\epsilon) = \frac{1 - 2\mathcal{N}}{2\pi[\epsilon - \epsilon(k)]}, \quad (\text{VII.8.12})$$

unde

$$\begin{aligned} \epsilon(k) = 2\mu_B B + 2\langle S_z \rangle \left\{ [\mathcal{J}(0) - \mathcal{J}(k)] + \right. \\ \left. + \frac{\langle S_z \rangle}{NS^2} \sum_{k'} [\mathcal{J}(k') - \mathcal{J}(k' - k)] f(k') \right\}. \end{aligned} \quad (\text{VII.8.13})$$

Înlocuind pe $G_k(\epsilon)$ dat de (VII. 8. 13) în relația (VII. 8.12) se obține o expresie explicită a lui $f(k)$ similară cu expresia (VII. 6.36)

$$f(k) = \frac{1}{\exp[\epsilon(k)/k_B T] - 1}. \quad (\text{VII.8.14})$$

Relațiile (VII. 8.13) și (VII.8.14) formează un set de ecuații cuplate, care se pot rezolva în mod selfconsistent și astfel să obținem valoarea magnetizării medii $\langle S_z \rangle \propto M(T)$. Pentru rețele simple, unde interacțiunile sînt de rază mică de acțiune, iar ionii sînt echivalenți cristalografic avem

$$\epsilon(k) = 2\mu_B B + 2\langle S_z \rangle [\mathcal{J}(0) - \mathcal{J}(k)] \left[1 + \frac{\langle S_z \rangle}{S^2} \mathcal{F} \right], \quad (\text{VII.8.15})$$

$$\text{unde } \mathcal{F} = \frac{1}{N\mathcal{J}(0)} \sum_k \mathcal{J}(k) f(k).$$

Vom nota temperatura redusă τ prin

$$\tau = \frac{3 k_B T}{8 \pi z \mathcal{J} S v}. \quad (\text{VII.8.16})$$

Pentru temperaturi joase, punînd $B = 0$, dependența de temperatură a magnetizării este

$$\begin{aligned} \langle S_z \rangle \propto M(T) = M(0) - \left\{ \zeta(3/2) \tau^{3/2} + \frac{3}{4} \pi v \zeta(5/2) \tau^{5/2} + \right. \\ \left. + \pi^2 \omega v^2 \zeta(7/2) \tau^{7/2} + \dots + \frac{3}{2S} \pi v \zeta(3/2) \zeta(5/2) \tau^4 + \dots \right. \\ \left. \dots - (2S+1) \zeta(3/2)^{2S+1} \tau^{3S+3/2} - (2S+1)^2 \frac{3}{4} \pi v \zeta^{2S}(3/2) \zeta(5/2) \tau^{3S+5/2} + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (\text{VII.8.17})$$

unde z este numărul de vecini, ν și ω constante ce depind de tipul rețelei cristaline iar $\zeta(x)$ este funcția zeta a lui Riemann (vezi paragraful VII. 6.5)

	rețea	cs	cvc	cfc
$\nu =$		1	$\frac{3}{4} \times 2^{2/3}$	$2^{1/3}$
$\omega =$		33/32	281/288	15/16

Neglijind pentru moment termenii în $\tau^{3S+3/2}$ și $\tau^{3S+5/2}$ se vede că coeficienții în $\tau^{3/2}$, $\tau^{5/2}$ și $\tau^{7/2}$ sînt în concordanță cu valorile lui Dyson (relația (VII. 6.46)). Termenul în τ^4 corespunde cu termenul principal în T^4 din rezultatul lui Dyson.

Termenii $\tau^{3S+3/2}$, $\tau^{3S+5/2}$, nu au semnificație fizică, fiind rezultatul aproximației folosite în decuplarea funcției Green. Acești termeni sînt importanți, numai în cazul $S = 1/2$. Pentru spinul $S \geq 1$ aceste contribuții sînt mici.

Temperatura Curie se determină din condițiile ca $\langle S_z \rangle \propto M(T)$ să tindă la zero și respectiv ca numărul mediu de cuasiparticule excitate să fie mare. Callen [100] obține

$$\frac{k_B T_c}{\mathcal{J}} = \frac{2z(S+1)}{9F^2(-1)} [(4S+1)F(-1) - (S+1)], \quad (\text{VII. 8.18})$$

unde

$$F(-1) \equiv \frac{1}{N} \sum_k \frac{\mathcal{J}(0)}{\mathcal{J}(0) - \mathcal{J}(k)}. \quad (\text{VII.8.19})$$

Valorile $k_B T/\mathcal{J}$ [100] sînt ușor mai mari ca cele obținute prin metoda dezvoltării în serie și prezentate în tabela VII.2.

În domeniul temperaturilor înalte $\langle S_z \rangle \propto M(T)$ este mic. Reținînd în dezvoltare numai termenii proporționali cu câmpul exterior avem

$$\chi = \frac{\mu_0 \mu_B^2 g^2 S(S+1)}{3k_B T} \left[1 + \frac{T_c}{T} + \left(1 - \frac{2S-1}{3zS} \right) \left(\frac{T_c}{T} \right)^2 + o\left(\frac{1}{T^3} \right) \right], \quad (\text{VII. 8.20})$$

unde T_c reprezintă temperatura Curie, în aproximația câmpului molecular

$$k_B T_c = \frac{4}{3} z \mathcal{J} S(S+1). \quad (\text{VII.8.21})$$

Primii doi termeni în relația (VII. 8.20) concordă cu valoarea obținută în dezvoltarea susceptivității în puteri ale lui T^{-1} .

Metoda de decuplare Callen prezice o temperatură de tranziție în concordanță cu rezultatele aproximației Padé pentru valori mari ale spinului și în limita $S \rightarrow \infty$, dar acestea sînt relativ nesatisfăcătoare pentru

valori mici ale spinului. În scopul de a reproduce rezultatele aproximației Padé, Swedsen [102] propune pentru început

$$\alpha = \frac{1}{2S^2} \frac{S-1}{S+1} \langle S_z \rangle. \quad (\text{VII.8.22})$$

În domeniul temperaturilor joase relația (VII. 8.22) conduce la valori corecte pentru coeficienții termenilor $T^{3/2}$, $T^{5/2}$ și $T^{7/2}$ din expresia magnetizării. Pentru un spin S arbitrar, această aproximație introduce termeni în T^3 nereali, iar coeficientul termenului în T^4 nu este corect. Pentru a elimina aceste neajunsuri [103] s-a inclus în expresia lui α un termen adițional care să asigure ca $\alpha \rightarrow \frac{1}{2S}$ atunci când $\langle S_z \rangle \rightarrow S$, în concordanță cu limita la temperaturi joase, păstrind expresia temperaturii critice dată de aproximația Padé. În acest caz

$$\alpha = \frac{1}{2S^2} \frac{S-1}{S+1} \langle S_z \rangle + \frac{1}{S(S+1)} \left(\frac{\langle S_z \rangle}{6} \right)^3. \quad (\text{VII. 8.23})$$

Metoda de decuplare Callen astfel modificată, elimină termenul în T^3 și conduce la un coeficient în T^4 similar cu cel obținut de Dyson folosind aproximația Born.

Pentru date complementare privind utilizarea funcțiilor Green în magnetism, recomandăm lucrarea lui Zubarev [104].

VII.9. Interacții indirecte prin intermediul electronilor de conducție

VII.9.1. Hamiltonianul de interacție $s-d(f)$

Teoriile feromagnetismului bazate pe hamiltonianul Heisenberg consideră interacții de schimb directe între atomii vecini. Condiția necesară pentru prezența acestor interacții o constituie existența unui grad de acoperire a orbitalilor electronilor „magnetici” ai ionilor vecini. În consecință acest model nu poate fi folosit la analiza comportării magnetice a metalelor pământuri rare, a căror învelișuri $4f$ au o mică extensie spațială, cît și la aliajele diluate ale elementelor de tranziție $3d$ în matrice nemagnetice.

Modelul de schimb indirect a fost propus de Fröhlich și Nabarro [105] pentru a justifica feromagnetismul sistemului de spini nucleari în unele metale. În acest model spinii nucleari sînt aliniați feromagnetic, la temperaturi joase, ca urmare a interacției hiperfine între electronii de conducție și momentele magnetice nucleare. În 1946 Vonsovski [106] sugerează că în metale ce prezintă o ordonare magnetică există o interacție de schimb între electronii de conducție și electronii magnetici ai ionilor, descrisă prin hamiltonianul (VII. 1.2). Zener [107] analizează interacțiile de tip $s-d$ în metale. Modelul este dezvoltat ulterior în special prin studiile

lui Ruderman și Kittel [108] Kasuya [109] și Yoshida [110]. Interacțiunile magnetice de acest tip sînt cunoscute și sub numele de $RKKY$ (Ruderman-Kittel — Kasuya — Yoshida). În cele ce urmează ne propunem să discutăm unele din trăsăturile de bază ale modelului [109, 111, 112].

Să considerăm un electron localizat situat în poziția $\mathbf{R}_n$, acesta fiind caracterizat prin funcția de undă $\Phi_L(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$. Vom nota prin $\Phi_k(\mathbf{r})$ funcția de undă Bloch a electronilor metalului gazdă, iar prin $\chi_\sigma(\zeta)$ funcția de undă de spin a unui electron, unde σ poate fi ($\uparrow$) sau ($\downarrow$) iar ζ este coordonata de spin. Funcția de undă $\psi(\mathbf{r}, \zeta)$ a ansamblului are forma

$$\psi(\mathbf{r}, \zeta) = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \Phi_k(\mathbf{r}) \chi_\sigma(\zeta) a_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{n, \sigma} \Phi_L(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \chi_\sigma(\zeta) a_{n\sigma}, \quad (\text{VII.9.1})$$

unde $a_{n\sigma}$ și $a_{\mathbf{k}\sigma}$ reprezintă operatorii de anihilare pentru electronul localizat aflat în poziția $\mathbf{R}_n$ și de spin σ , și respectiv pentru electronul de conducție de vector de undă $\mathbf{k}$ și spin σ .

Interacția electron-electron are forma

$$\int \dots \int \psi^*(\mathbf{r}_1, \zeta_1) \psi^*(\mathbf{r}_2, \zeta_2) \mathcal{V}(\mathbf{r}_{12}) \psi(\mathbf{r}_2, \zeta_2) \psi(\mathbf{r}_1, \zeta_1) d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 d\zeta_1 d\zeta_2 \quad (\text{VII.9.2})$$

unde $\mathcal{V}(\mathbf{r}_{12})$ reprezintă o interacție efectivă între două particule.

Introducînd relația (VII.9.1) în (VII.9.2) vom obține o expresie complicată. Păstrăm însă numai termenii de forma $a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}'\sigma'} a_{n\sigma}^+ a_{n\sigma'}$ care reprezintă *împrăștierea electronilor de conducție, fără schimbarea poziției electronilor localizați*. Acești termeni au forma

$$\begin{aligned} & \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', n, \sigma, \sigma'} [a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}'\sigma'} a_{n\sigma}^+ a_{n\sigma'} \langle \mathbf{k}n | \mathbf{k}'n \rangle - a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}'\sigma'} a_{n\sigma}^+ a_{n\sigma} \langle \mathbf{k}n | \mathbf{k}n \rangle] = \\ & = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', n} (a_{\mathbf{k}\uparrow}^+ a_{\mathbf{k}'\uparrow} + a_{\mathbf{k}\downarrow}^+ a_{\mathbf{k}'\downarrow}) (a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} + a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow}) [\langle \mathbf{k}n | \mathbf{k}'n \rangle - \frac{1}{2} \langle \mathbf{k}n | \mathbf{k}n \rangle] - \\ & - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', n} [\frac{1}{2} (a_{\mathbf{k}\uparrow}^+ a_{\mathbf{k}'\uparrow} - a_{\mathbf{k}\downarrow}^+ a_{\mathbf{k}'\downarrow}) (a_{n\uparrow}^+ a_{n\uparrow} - a_{n\downarrow}^+ a_{n\downarrow}) + a_{\mathbf{k}\uparrow}^+ a_{\mathbf{k}'\downarrow} a_{n\downarrow}^+ a_{n\uparrow} + \\ & + a_{\mathbf{k}\downarrow}^+ a_{\mathbf{k}'\uparrow} a_{n\uparrow}^+ a_{n\downarrow}] \langle \mathbf{k}n | \mathbf{k}'n \rangle. \end{aligned} \quad (\text{VII.9.3})$$

Primul termen din relația (VII.9.3) reprezintă o interacție coulombiană, iar al doilea o interacție de schimb. Integrala de schimb $\langle \mathbf{k}n | \mathbf{k}'n \rangle$ și integrala Coulomb $\langle \mathbf{k}n | \mathbf{k}'n \rangle$ au fost definite anterior (paragraful VII.2). Astfel de exemplu

$$\mathcal{J}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \langle \mathbf{k}n | \mathbf{k}'n \rangle = \iint \Phi_k^*(\mathbf{r}_1) \Phi_L^*(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_n) \mathcal{V}(\mathbf{r}_{12}) \Phi_L(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_n) \Phi_{k'}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2 \quad (\text{VII.9.4})$$

Integrala de schimb poate fi exprimată și cu ajutorul funcțiilor Wannier:

$$\Phi_k(\mathbf{r}) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{r}_i} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) W(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (\text{VII.9.5})$$

În acest caz relația (VII. 9.4) devine

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}n | n\mathbf{k}' \rangle &= N^{-1} \exp [i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \mathbf{R}_n] \sum_{i,j} \exp [i(\mathbf{k}' \mathbf{R}_j - \mathbf{k} \mathbf{R}_i)] \times \\ &\times \iint W^*(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_i) \Phi_L^*(\mathbf{r}_2) \mathcal{V}(\mathbf{r}_{12}) \Phi_L(\mathbf{r}_1) W(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_j) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \\ &= N^{-1} \exp [i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \mathbf{R}_n] \mathcal{J}(\mathbf{k}, \mathbf{k}'). \end{aligned} \quad (\text{VII.9.6})$$

În finalul paragrafului vom analiza succint dependența integralei de schimb de $\mathbf{k}, \mathbf{k}'$. Frecvent în calcule se fac unele simplificări. O etapă ar constitui presupunerea că $\mathcal{J}$ depinde numai de $q = |\mathbf{k} - \mathbf{k}'|$. În cazul cind numai termenii $i = j = 0$ sînt importanți (relația (VII.9.6)), $\mathcal{J}$ se consideră independentă de $\mathbf{k}$ și $\mathbf{k}'$. În acest caz $\mathcal{J}$ se reduce la o integrală de schimb atomică, funcția Wannier descriind un orbital atomic.

Vom presupune pentru început că orbitalul localizat $\Phi_L(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ este întotdeauna ocupat de un electron

$$a_{n\uparrow}^{\dagger} a_{n\uparrow} + a_{n\downarrow}^{\dagger} a_{n\downarrow} = 1. \quad (\text{VII.9.7})$$

În acest caz avem :

$$1/2(a_{n\uparrow}^{\dagger} a_{n\uparrow} - a_{n\downarrow}^{\dagger} a_{n\downarrow}) = S_{nz}; a_{n\uparrow}^{\dagger} a_{n\downarrow} = S_n^{+}; a_{n\downarrow}^{\dagger} a_{n\uparrow} = S_n^{-}, \quad (\text{VII.9.8})$$

unde S_n reprezintă un operator de spin de mărime $1/2$.

Folosind relațiile (VII.9.6) și (VII.9.8), expresia (VII.9.3) poate fi simplificată, obținînd

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{sd} &= -N^{-1} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', n} \mathcal{J}(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|) \exp [i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \mathbf{R}_n] [(a_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} a_{\mathbf{k}'\uparrow} - \\ &- a_{\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} a_{\mathbf{k}'\downarrow}) S_{nz} + a_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} a_{\mathbf{k}'\downarrow} S_n^{-} + a_{\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} a_{\mathbf{k}'\uparrow} S_n^{+}]. \end{aligned} \quad (\text{VII.9.9})$$

Relația de mai sus este denumită *hamiltonian de interacție s-d(f)*.

La energia sistemului vor contribui și electronii de conducție ce pot fi descriși prin hamiltonianul $\mathcal{H}_0$

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} a_{\mathbf{k}\sigma}. \quad (\text{VII.9.10})$$

Într-o primă etapă am admis că orbitalul localizat este ocupat de un electron. Real, orbitalul Φ_L al electronilor $d(f)$ poate fi degenerat. În acest caz în relația (VII.9.9) vom considera S_n ca operatorul de spin total, admitînd că interacția de schimb interatomică este destul de puternică pentru a păstra cuplajul Hund, chiar în metal. Pentru acest caz $\mathcal{J}$ reprezintă o medie a diferitelor integrale de schimb.

VII.9.2. Interacții de tip RKKY

Evaluarea interacțiilor magnetice, considerînd atît termenii diagonali cît și cei nediagonali ai hamiltonianului (VII.9.9) a fost realizată de Kasuya [109] pentru cazul ion-electron și ceva mai tîrziu

Yoshida [110] într-o lucrare ce analizează atât momentele nucleare cât și electronice. Aceleași relații au fost obținute de Ruderman și Kittel [108] într-o analiză matematică oarecum diferită. Kasuya [109] consideră alături de termenul $\mathcal{H}_{sd}$ dat de relația (VII.9.9), hamiltonianul electronilor de conducție (VII.9.10) cit și termenul Zeeman $\mathcal{H}_z$. Dacă câmpul exterior B acționează după axa z , $\mathcal{H}_z$ este dat de

$$\mathcal{H}_z = -\mu_B B [2 \sum_k (a_{k\uparrow}^+ a_{k\uparrow} - a_{k\downarrow}^+ a_{k\downarrow}) + gS_z], \quad (\text{VII.9.11})$$

unde $g_s = 2,0$ iar $g_d = g$

Hamiltonianul total al sistemului este

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_k \epsilon(k) (a_{k\uparrow}^+ a_{k\uparrow} + a_{k\downarrow}^+ a_{k\downarrow}) - \mu_B B (gS_z + \nu) - \\ & - N^{-1} \sum_{k, k', n} \mathcal{J}(|k-k'|) \exp [i(k-k') R_n] [(a_{k\uparrow}^+ a_{k'\uparrow} - a_{k\downarrow}^+ a_{k'\downarrow}) S_{nz} + \\ & + a_{k\uparrow}^+ a_{k'\downarrow} S_n^- + a_{k\downarrow}^+ a_{k'\uparrow} S_n^+], \end{aligned} \quad (\text{VII.9.12})$$

unde am notat $S_z = \sum_n S_{nz}$ iar prin ν numărul electronilor ce își vor modifica orientarea spinului, $\nu = 2 \sum_k (a_{k\uparrow}^+ a_{k\uparrow} - a_{k\downarrow}^+ a_{k\downarrow})$.

Utilizînd teoria perturbațiilor, în ordinul unu, și considerînd integrala de schimb constantă, avem

$$\mathcal{H}^{(1)} = -N^{-1} \mathcal{J}(0) \nu S_z. \quad (\text{VII.9.13})$$

Relația (VII.9.13) evidențiază că energia cinetică ϵ_k a sistemului va crește prin $\Delta\epsilon_k = \frac{\nu^2}{N\eta(\epsilon_F)}$, unde $\eta(\epsilon_F)$ este densitatea de stări pe atom și spin a metalului gazdă iar ϵ_F energia Fermi. Minimul contribuției energiei potențiale (VII.9.13) și a celei cinetice, la energia sistemului corespunde la valoarea lui ν dată de

$$\nu = \mathcal{J}(0) \eta(\epsilon_F) S_z. \quad (\text{VII.9.14})$$

Energia sistemului este dată de

$$\epsilon_{\min} = -\frac{\mathcal{J}^2(0) \eta(\epsilon_F)}{N} S_z^2. \quad (\text{VII.9.15})$$

Mărimea cuplajului magnetic, în acest caz, nu depinde de distanța între ionii magnetici. Acest cuplaj are semnificația fizică a unei *polarizări uniforme a electronilor de conducție*, induse de momentele magnetice localizate (*interacție de schimb Zener*). Această polarizare uniformă, obținută în aproximația de ordinul unu, va acționa asupra spinilor momentelor localizate, conducînd astfel la ordonarea lor magnetică.

Efectuând calculele în ordinul doi, vom vedea însă că polarizarea de spin are un caracter oscilant. Astfel

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{(2)} = & -N^{-2} \sum'_{k, k', n, m} \frac{\mathcal{J}^2(|k - k'|) \exp [i(k - k') R_{nm}]}{\epsilon(k) - \epsilon(k')} \{f_{\uparrow}(k') [1 - f_{\uparrow}(k)] + \\ & + f_{\downarrow}(k') [1 - f_{\downarrow}(k)]\} S_{nz} S_{mz} - \\ & - N^{-2} \sum'_{k, k', n, m} \frac{\mathcal{J}^2(|k - k'|) \exp [i(k - k') R_{nm}]}{\epsilon(k) - \epsilon(k')} \{f_{\downarrow}(k') [1 - \\ & - f_{\downarrow}(k)] S_m^+ S_n^- + f_{\uparrow}(k') [1 - f_{\downarrow}(k)] S_m^- S_n^+\}. \end{aligned} \quad (\text{VII.9.16})$$

Prin rearanjarea termenilor, relația (VII. 9.16) poate fi scrisă în forma

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^{(2)} = & -N^{-2} \sum'_{k, k', n, m} \frac{\mathcal{J}^2(|k - k'|) \exp [i(k - k') R_{nm}]}{\epsilon(k) - \epsilon(k')} \{[f_{\uparrow}(k') + \\ & + f_{\downarrow}(k')] S_{nz} S_{mz}\} - \\ & - N^{-2} \sum'_{k, k', n, m} \frac{\mathcal{J}^2(|k - k'|) \exp [i(k - k') R_{nm}]}{\epsilon(k) - \epsilon(k')} \{f_{\downarrow}(k') S_m^+ S_n^- + \\ & + f_{\uparrow}(k') S_m^- S_n^+\} + \sum'_{k, k'} \frac{\mathcal{J}^2(|k - k'|)}{\epsilon(k) - \epsilon(k')} \{f_{\downarrow}(k') f_{\uparrow}(k) - f_{\uparrow}(k') f_{\downarrow}(k)\} S_z. \end{aligned} \quad (\text{VII.9.17})$$

Am notat prin $f_{\uparrow}(k)$ și $f_{\downarrow}(k)$ funcțiile de distribuție Fermi ale electronilor cu spin $\uparrow$ și respectiv $\downarrow$. Suma Σ' exclude termenii pentru care $k = k'$, aceștia fiind deja incluși în $\mathcal{H}^{(1)}$.

Hamiltonianul $\mathcal{H}^{(2)}$ poate fi separat în două părți:

a) Includînd termeni pentru care $R_n = R_m$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ee}^{(2)} = & -N^{-2} \sum'_{k, k', n} \frac{\mathcal{J}^2(|k - k'|) [f_{\uparrow}(k') + f_{\downarrow}(k')] S_{nz}^2}{\epsilon(k) - \epsilon(k')} - \\ & - N^{-2} \sum_{k, k', n} \frac{\mathcal{J}^2(|k - k'|) [f_{\uparrow}(k') + f_{\downarrow}(k')] (S_{nx}^2 + S_{ny}^2)}{\epsilon(k) - \epsilon(k')} - \\ & - N^{-2} \sum_{k, k', n} \frac{\mathcal{J}^2(|k - k'|) \{f_{\uparrow}(k') [1 - f_{\downarrow}(k)] - f_{\downarrow}(k') [1 - f_{\uparrow}(k)]\} S_z}{\epsilon(k) - \epsilon(k')} \end{aligned} \quad (\text{VII.9.18})$$

Ultimul termen din relația (VII. 9.18) este cu un ordin mai mic comparativ cu $\mathcal{H}^{(1)}$ sau termenii ce rămîn în $\mathcal{H}^{(2)}$, deoarece parametrul de dezvoltare al perturbației este $\mathcal{J}(0)/\epsilon_F$.

b) Termenii ce rămân în $\mathcal{H}^{(2)}$ îi putem scrie ca o sumă de interacții între ionii aflați în diferite poziții ale rețelei

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ii}^{(2)} = & -N^{-2} \sum'_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', n \neq m} \frac{\mathcal{J}^2(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|) \exp [i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \mathbf{R}_{nm}]}{\epsilon(\mathbf{k}) - \epsilon(\mathbf{k}')} [f_{\uparrow}(\mathbf{k}') + \\ & + f_{\downarrow}(\mathbf{k}')] S_{nz} S_{mz} - N^{-2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', n \neq m} \frac{\mathcal{J}^2(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|) \exp [i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \mathbf{R}_{nm}]}{\epsilon(\mathbf{k}) - \epsilon(\mathbf{k}')} \{ [f_{\uparrow}(\mathbf{k}') + \\ & + f_{\downarrow}(\mathbf{k}')] (S_{nx} S_{mx} + S_{ny} S_{my}) \} - \\ & - N^{-2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', n \neq m} \frac{\mathcal{J}^2(|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|) \exp [i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \mathbf{R}_{nm}]}{\epsilon(\mathbf{k}) - \epsilon(\mathbf{k}')} [f_{\uparrow}(\mathbf{k}') - f_{\downarrow}(\mathbf{k}')] (S_m^- S_n^+ + S_m^+ S_n^-). \end{aligned} \quad (\text{VII.9.19})$$

Ultimul termen din relația (VII. 9. 19) poate fi neglijat, fiind un termen de un ordin mai mic ca aproximația considerată.

O simplificare a relațiilor de mai sus poate fi obținută în cazul când înlocuim $[f_{\uparrow}(\mathbf{k}) + f_{\downarrow}(\mathbf{k})]/2$ printr-o funcție de distribuție medie

$$f_{\uparrow}(\mathbf{k}) + f_{\downarrow}(\mathbf{k}) \simeq 2f(\mathbf{k}). \quad (\text{VII.9.20})$$

În acest caz $\mathcal{H}^{(2)}$ se poate scrie :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ii}^{(2)} = & -2N^{-2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, n, m} \frac{\mathcal{J}^2(\mathbf{q}) \exp (i\mathbf{q} \mathbf{R}_{nm})}{\epsilon(\mathbf{k}) - \epsilon(\mathbf{k} - \mathbf{q})} f(\mathbf{k}) S_{nz} S_{mz} - \\ & - 2N^{-2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, n \neq m} \frac{\mathcal{J}^2(\mathbf{q}) \exp (i\mathbf{q} \mathbf{R}_{nm})}{\epsilon(\mathbf{k}) - \epsilon(\mathbf{k} - \mathbf{q})} f(\mathbf{k}) (S_{nx} S_{mx} + S_{ny} S_{my}). \end{aligned} \quad (\text{VII.9.21})$$

Să detaliam expresia sumei $\mathcal{O}$ dată de

$$\mathcal{O} = N^{-1} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \frac{f(\mathbf{k}) \exp (i\mathbf{q} \mathbf{R}_{nm})}{\epsilon(\mathbf{k}) - \epsilon(\mathbf{k} - \mathbf{q})}, \quad (\text{VII.9.22})$$

unde $f(\mathbf{k})$ este dată de relația (VI. 2.1). Pentru $T = 0 \text{ K}$

$$\mathcal{O} = \frac{m_e^* v k_F}{8\pi^2 \hbar^2 N} \sum_{\mathbf{q}} H(\mathbf{q}) \exp (i\mathbf{q} \mathbf{R}_{nm}) = \frac{\eta(\epsilon_F)}{4} \sum_{\mathbf{q}} H(\mathbf{q}) \exp (i\mathbf{q} \mathbf{R}_{nm}), \quad (\text{VII.9.23})$$

unde

$$H(\mathbf{q}) = 1 + \frac{4k_F^2 - q^2}{4k_F q} \ln \left| \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F} \right| \quad (\text{VII.9.24})$$

iar $H(0) = 2$.

Să considerăm la început cazul cînd $\mathcal{J}$ este constant. Introducînd (VII. 9.23) în relația (VII. 9.21) vom exclude termenul corespunzător lui $q = 0$. Acest termen corespunde cu cel dat de relația (VII. 9.15) și anume

$$- 2 \frac{\mathcal{J}^2}{N} \sum_{n,m} \frac{\eta(\epsilon_F)}{4} H(0) S_{nz} S_{mz}. \quad (\text{VII.9.25})$$

Însumînd relațiile (VII. 9.21) și (VII. 9.25) sau (VII. 9.15) obținem o expresie de forma

$$\mathcal{H}_{ii}^{(2)} = \sum_{n,m} \mathcal{J}(|\mathbf{R}_{nm}|) S_n S_m, \quad (\text{VII.9.26})$$

unde

$$\mathcal{J}(|\mathbf{R}_{nm}|) = - \frac{2\mathcal{J}^2}{N} \left[\frac{\eta(\epsilon_F)}{4} \sum_q H(q) \exp(iq \mathbf{R}_{nm}) \right]. \quad (\text{VII.9.27})$$

Relația (VII. 9.27) reprezintă *interacția de schimb RKKY*. Se observă că, hamiltonianul efectiv (VII.9.26) seamănă formal cu hamiltonianul Heisenberg.

Dependența reală de distanță a lui $\mathcal{J}(\mathbf{R})$ este condiționată de dependența integralei de schimb de $\mathbf{k}$ și $\mathbf{k}'$. Relația (VII. 9.26) este valabilă numai pentru $\mathcal{J}$ constant. Pentru valori mari $\mathbf{R}$ comportarea lui $\mathcal{J}(\mathbf{R})$ nu este puternic afectată de forma lui $\mathcal{J}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$, aceasta tinzînd spre o formă funcțională generală. Suma implicată în relația (VII. 9.27) poate fi scrisă în forma

$$\sum_q H(q) \exp(iq \mathbf{R}_{nm}) = \frac{v}{4\pi^2 i R_{nm}} \int_{-\infty}^{\infty} q H(q) \exp(iq \mathbf{R}_{nm}) dq. \quad (\text{VII.9.28})$$

Integrala din (VII. 9.28) a fost evaluată de Van Vleck [111], acesta avînd forma [112]

$$\begin{aligned} \mathcal{J}(R_{nm}) &= - 2 \frac{\mathcal{J}^2}{N} \frac{\eta(\epsilon_F)}{4} \frac{v}{4\pi^2 i R_{nm}} \int_{-2k_F}^{2k_F} q \pi i \frac{4k_F^2 - q^2}{4k_F q} \exp(iq \mathbf{R}_{nm}) dq = \\ &= 6\pi z \mathcal{J}^2 \eta(\epsilon_F) \frac{2k_F R_{nm} \cos(2k_F R_{nm}) - \sin(2k_F R_{nm})}{(2k_F R_{nm})^4}, \end{aligned} \quad (\text{VII.9.29})$$

unde $k_F^3 = \frac{3\pi^2 z N}{v}$, iar zN reprezintă numărul total al electronilor de conducție.

Funcția $F(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^4}$ cu $x = 2k_F R_{nm}$ este denumită

funcția oscilantă RKKY. Aceasta poate fi calculată explicit pentru tipuri date de rețele cristaline. Interacția de schimb scade proporțional cu R_{nm}^{-3} pentru valori R_{nm} mari și prezintă oscilații avînd perioada $2k_F^{-1}$. Polarizarea

indusă de spinul momentului local, electronilor, de conducție, în acest caz nu mai este uniformă, descreșcând cu distanța.

Să analizăm folosind ipotezele simplificatoare (model de electroni liberi și respectiv $\mathcal{J}$ constant) comportarea magnetică a metalelor pământuri rare la $T > T_c$. Structura electronică a metalelor pământuri rare poate fi schematizată în modelul următor : trei electroni (uneori doi) ocupă banda de conducție ce are caracter *s*d. Electronii *f* ocupă stări legate separate în energie prin corelațiile între electroni. (În realitate situația nu este însă așa de simplă, în special la începutul seriei unde electronii 4*f*, 5*d*, 6*s* au în atomul liber energii comparabile). Modelul ce consideră interacții de tip *s* - *f*, analizat mai sus pare în concordanță cu această descriere a elementelor pământuri rare în stare metalică. Interacția (VII. 9.29) conduce, în domeniul paramagnetic la o susceptivitate magnetică de forma

$\chi = \frac{C}{T - \theta_p}$. Temperatura Curie paramagnetică θ_p este dată de [113, 114]

$$k_B \theta_p = - \frac{3\pi^2}{4} \frac{\mathcal{J}^2 (g_J - 1)^2}{v^2 \epsilon_F} J(J+1) \sum F(x), \quad (\text{VII.9.30})$$

unde $F(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^4}$ și $x = 2 k_F R_{nm}$.

Cunoscând valorile θ_p , de exemplu în gadoliniu, se poate obține valoarea lui $\mathcal{J}(0) = 5,7 \text{ eV } \text{\AA}^3$ ($\times 1,6 \cdot 10^{-49} \text{ Jm}^3$). În ipoteza că $\mathcal{J}$ este constant în cadrul seriei, se poate calcula θ_p pentru celelalte metale pământuri rare [114]. Aceste valori, conform cu relația (VII.9.30) sînt proporționale cu factorul „de Gennes” $(g_J - 1)^2 J(J+1)$. Acordul între valorile calculate și datele experimentale este bun pentru elementele pământuri rare din subgrupa a doua (Gd - Tm), în timp ce pentru elementele din prima subgrupă, acordul este mai puțin satisfăcător (fig.VII.16).

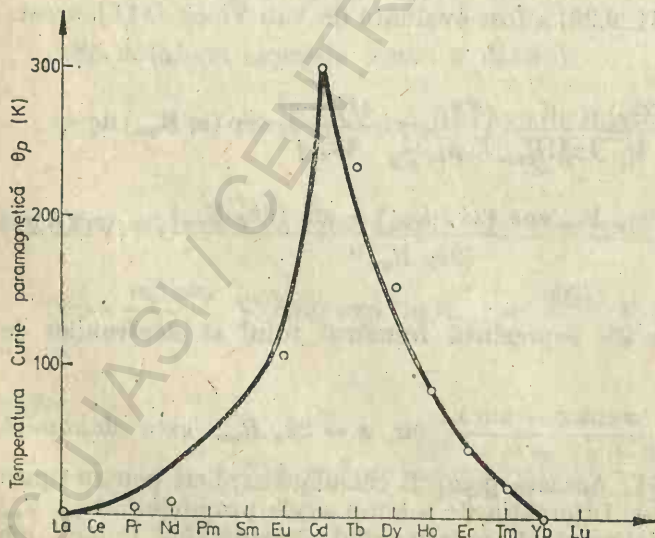


Fig. VII. 16. — Temperaturile Curie paramagnetice ale metalelor pământuri-rare. Prin linie plină sînt reprezentate valorile calculate în acord cu relația (VII. 9.30).

VII.9.3. Integrala de schimb

Rezultatele obținute mai sus se bazează pe două ipoteze simplificatoare: (1) se admite un model de electroni liberi; (2) se presupune că $\mathcal{J}$ este independent de q . Aceste ipoteze sînt valabile în cazul unor sisteme avînd un număr mic de electroni de conducție pe atom [115]. Electronii de conducție au în acest caz lungimi de undă mari comparativ cu raza distribuțiilor electronice a spinilor magnetici localizați, astfel că vectorii de undă ai acestora sînt în interiorul zonei Brillouin.

Structurile benzii reale și funcția susceptivitate $H(q)$ pentru pămînturi rare [116], evidențiază că suprafețele Fermi ale acestor metale nu sînt sferice iar $H(q)$ este diferită de funcția susceptivitate a electronilor de conducție considerați liberi.

Integrala de schimb (VII.9.4) depinde în general de k și k' vectori de undă ai electronului înainte și după ciocnire de ionul magnetic. Overhauser [117] a aproximat potențialul de interacție V_{12} printr-o funcție delta. Aceasta are semnificația unei ecranări puternice a interacției electron de conducție-electron localizat. Considerînd un model de electroni liberi, în acest caz se obține

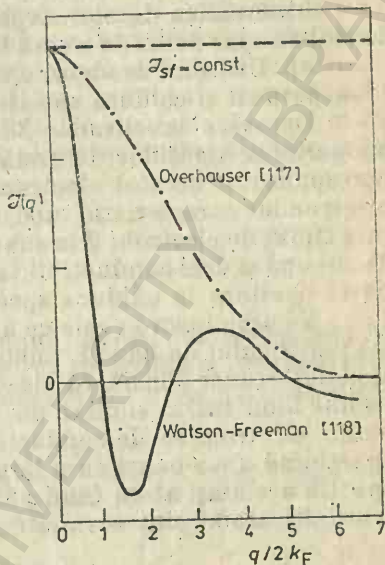


Fig. VII.17. — Dependența de vectorul de undă q , a integralei de schimb.

$$\mathcal{J}(k, k') = \mathcal{J}(q) = \mathcal{J}_{sf} \int |\psi_i(R_{nm})|^2 \exp(iqR_{nm}) dR_{nm}. \quad (\text{VII.9.31})$$

Watson și Freeman [118] evidențiază că în cazul gadoliniului, integrala de schimb poate fi aproximată prin $\mathcal{J}(q)$, aceasta depinzînd de valorile k_F . Dependența de vectorul de undă q , a integralei de schimb pentru cazurile discutate este reprezentată în figura VII. 17.

Plecînd de la integrala de schimb s-a studiat zona de stabilitate a diferitelor structuri magnetice [119, 120, 11] sau dependența integralei de schimb de vectorul de undă [121, 122].

Interacțiile de schimb RKKY pot fi analizate și în conexiune cu temperatura [123].

VII.10. Modele de bandă ale feromagnetismului

VII.10.1. Probleme generale

Modelele ce descriu comportarea sistemelor feromagnetice analizate în paragrafele precedente, pleacă de la hamiltonianul de schimb de tip Heisenberg sau de tip $s - d(f)$. Acesta consideră în esență că electronii responsabili pentru feromagnetism sînt localizați. În cazul metalelor și

aliajelor elementelor de tranziție $3d$ această presupunere reprezintă o situație ideală, care nu poate exista într-o formă pură. Să vedem câteva din principalele argumente care pledează în favoarea considerării unui model de bandă :

a). Măsurătorile experimentale evidențiază un număr neîntreg de magnetoni Bohr pe atom.

b). Analiza datelor experimentale cît și studiile teoretice reliefează faptul că apar benzi $3d$ avînd lărgimile de ordinul 10^{-19} joule (1 eV).

c). Utilizînd modelul de bandă, se pot descrie bine proprietățile de transport cît și căldura specifică a metalelor $3d$.

Deoarece învelișurile $3d$ au o anumită extensie spațială, apare o acoperire a funcțiilor de undă $3d$ și deci formarea unor benzi energetice corespunzător acestor electroni. Astfel, intervalul de energie în excitarea electronilor caracteristic modelului localizat va dispărea, rezultînd o densitate finită de electroni d la suprafața Fermi. Ca atare, pot apare fluctuații de sarcină și deci conductibilitatea prin electroni „magnetici” cît și contribuția acestora la căldura specifică electronică.

Ne propunem în cele ce urmează să prezentăm două modele ale feromagnetismului de bandă, modelul Stoner și respectiv modelul Hubbard. Modelul Stoner consideră electronii d complet colectivizați, feromagnetismul fiind tratat similar cu analiza făcută în studiul paramagnetismului electronilor de conducție. Modelul Hubbard descrie electronii d ca aparținînd unor benzi cu o lărgime W , interacțiunile acestora cu electroni ce aparțin aceluiași atom fiind puternice, în timp ce interacțiunile cu electronii celorlalți atomi sînt ecranate.

VII.10.2. Modelul Stoner al feromagnetismului

A. Premize ale modelului

În elaborarea modelului de bandă al feromagnetismului, Stoner [124, 125] folosește următoarele premize :

1). Electronii colectivizați pot fi împărțiți în două grupe autonome : electronii s , care contribuie în esență la proprietățile de conducție ale metalului și electronii d , care contribuie la proprietățile feromagnetice ale acestuia.

2). Ambele grupe de electroni pot fi descrise în cadrul modelului de bandă al feromagnetismului.

3). Să considerăm cei N electroni (sau găuri) d , situați în spațiul ocupat de cei $\mathcal{N}$ atomi ai metalului de tranziție. Per atom, revin $q_c = \frac{N}{\mathcal{N}}$

electroni (găuri) feromagnetici. În general q_c nu este un număr întreg, ceea ce revine la a spune că separarea electronilor în cele două grupe s și d nu urmează o lege de proporționalitate cu distribuția în pături a electronilor, în atomii izolați. De exemplu, în cazul nichelului $q_c \simeq 0,6$.

4). În raport cu o direcție dată, cei N electroni feromagnetici pot avea două proiecții ale spinului, notate $\uparrow$ respectiv $\downarrow$. Conceptele de bandă de energie, suprafața Fermi, nivel Fermi, zonă Brillouin etc., pot fi aplicate separat atît electronilor $\uparrow$ cît și electronilor $\downarrow$. Putem vorbi deci de o subbandă a electronilor $\uparrow$ și de o subbandă a electronilor $\downarrow$.

Pentru simplitate, densitatea de stări, este presupusă aceeași în cele două subbande. Stoner [124, 125] consideră cazul unor benzi parabolice $\eta(\epsilon) = a\epsilon^{1/2}$. În analiza pe care o vom face, vom admite ca în paragraful VI.5.1, o formă mai generală și anume $\eta(\epsilon) = a_n\epsilon^n$.

5). În cele două subbenzi, distribuția electronilor, funcție de temperatură, cîmp molecular și cîmp aplicat se supune statisticii Fermi-Dirac.

Problema interacțiilor electronilor este în esență o problemă a mai multor corpuri. Vom considera în cele ce urmează aproximația cîmpului molecular. În această aproximație, interacția de schimb dintre electronii d dă naștere unui termen proporțional cu patratul magnetizării și independent de poziție (sînt neglijate efectele de corelație de rază mică de acțiune). În stare paramagnetică, cei N electroni d sînt distribuiți în mod egal între cele două subbenzi

$$N_{\uparrow}^0 = N_{\downarrow}^0 = \frac{N}{2}, \quad (\text{VII.10.1})$$

deci, per atom, $q_{e\uparrow}^0 = q_{e\downarrow}^0 = q_c/2$.

Starea feromagnetică va corespunde unui „exces” de ν electroni în subbanda $\uparrow$ și unui „deficit” de ν electroni în subbanda $\downarrow$, comparativ cu starea paramagnetică. Deci cele două subbenzi vor avea $N_{\uparrow}$ și $N_{\downarrow}$ electroni

$$N_{\uparrow} = \frac{N}{2} + \nu; \quad N_{\downarrow} = \frac{N}{2} - \nu, \quad (\text{VII.10.2})$$

sau, per atom.

$$q_{e\uparrow} = q_c/2 + \nu/\mathcal{N}; \quad q_{e\downarrow} = q_c/2 - \nu/\mathcal{N}. \quad (\text{VII.10.3})$$

Energiile de schimb ce caracterizează cele două stări, para- și feromagnetică diferă prin $\Delta\epsilon_s$

$$\Delta\epsilon_s = \epsilon_s^{\text{fero}} - \epsilon_s^{\text{para}}. \quad (\text{VII.10.4})$$

Vom evalua $\Delta\epsilon_s$ folosind aproximația cîmpului molecular. Se poate proceda prin analogie cu modelul Heisenberg [126], sau urmînd raționamentul de mai jos, care pare mai natural. Fie $\mathcal{J}_{ef} > 0$ constanta fenomenologică de interacție de schimb a doi electroni vecini avînd spini paraleli, definită astfel încît energia de schimb a doi electroni de spini antiparaleli este zero. Energia de schimb totală a sistemului va fi egală cu suma energiilor de schimb ale perechilor distincte de spini paraleli vecini.

$$\epsilon_s = -\frac{1}{\mathcal{N}} \mathcal{J}_{ef} [C_{N_{\uparrow}}^2 + C_{N_{\downarrow}}^2]. \quad (\text{VII.10.5})$$

Factorul $\frac{1}{\mathcal{N}}$ exprimă faptul că fiecare electron petrece, în medie, $1/\mathcal{N}$ din timp în vecinătatea unui atom dat. În acord cu relația (VII.10.5) avem

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon_s = -\frac{\mathcal{J}_{ef}}{\mathcal{N}} (C_{N_{\uparrow}}^2 + C_{N_{\downarrow}}^2 - 2C_{N_0}^2) = -\frac{\mathcal{J}_{ef}}{8\mathcal{N}} [(N+2\nu)(N+2\nu-2) + \\ + (N-2\nu)(N-2\nu-2) - 2N(N-2)] = -\frac{\nu^2}{\mathcal{N}} \mathcal{J}_{ef}. \end{aligned} \quad (\text{VII.10.6})$$

Deci energia de schimb per atom este

$$\Delta\epsilon_s = -(\nu/\mathcal{N})^2 \mathcal{J}_{ef} \quad (\text{VII.10.7})$$

Dacă ținem seama că

$$\nu/\mathcal{N} = (q_{e\uparrow} - q_{e\downarrow})/2, \quad (\text{VII.10.8})$$

rezultă

$$\Delta\epsilon_s = -\frac{1}{4} (q_{e\uparrow} - q_{e\downarrow})^2 \mathcal{J}_{ef}. \quad (\text{VII.10.9})$$

Această expresie este echivalentă cu următorul hamiltonian pentru energia de schimb :

$$\mathcal{H}_s = -\frac{1}{4} \mathcal{J}_{ef} \langle s_z \rangle s_z, \quad (\text{VII.10.10})$$

unde s_z reprezintă valoarea spinului net de-a lungul axei de cuantificare, iar $\langle s_z \rangle$ este valoarea lui medie.

B. Criteriu calitativ pentru existența feromagnetismului [126, 127]

Să considerăm cea mai simplă schemă de nivele (fig. VII.18). Trezirea a ν electroni din starea $\downarrow$ în starea $\uparrow$ antrenează o creștere per atom a energiei cinetice $\Delta\epsilon_K$

$$\Delta\epsilon_K = \frac{\nu}{\mathcal{N}} \Delta\epsilon_K^m \quad (\text{VII.10.11})$$

unde prin $\Delta\epsilon_K^m$ am notat energia medie cheltuită pentru inversarea spinului unui singur electron. În acest caz, variația totală, per atom, a energiei stării feromagnetice față de energia stării paramagnetice a acelui sistem este

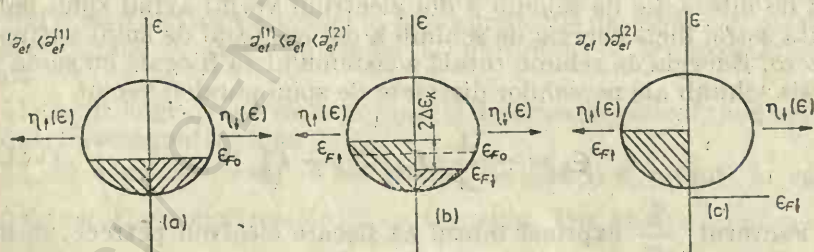


Fig. VII.18. — Densitatea de stări în modelul Stoner: (a) — paramagnet; (b) — feromagnet slab; (c) — feromagnet puternic.

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon &= \Delta\epsilon_s + \Delta\epsilon_K = \frac{\nu}{\mathcal{N}} \Delta\epsilon_K^m - \left(\frac{\nu}{\mathcal{N}}\right)^2 \mathcal{J}_{ef} = \\ &= \frac{\nu}{\mathcal{N}} \Delta\epsilon_K^m \left(1 - \frac{\nu}{\Delta\epsilon_K^m} \frac{\mathcal{J}_{ef}}{\mathcal{N}}\right) = \frac{\nu}{\mathcal{N}} \Delta\epsilon_K^m (1 - x). \end{aligned} \quad (\text{VII.10.12})$$

De aici putem deduce imediat un criteriu simplu pentru apariția feromagnetismului : (a) $\chi > 1$ înseamnă că $\Delta E < 0$, deci starea feromagnetică realizează minimul energiei ; (b) $\chi < 1$ deci $\Delta E > 0$, și în consecință starea paramagnetică este preferată.

Să analizăm semnificația parametrului χ . Observăm că : $\chi / \Delta E_F^0 \approx \approx \eta(E_F(0))$ este densitatea de stări în vecinătatea nivelului Fermi paramagnetic. Prin urmare

$$\chi \approx \eta(E_F(0)) \frac{\mathcal{J}_{ef}}{N}. \quad (\text{VII.10.13})$$

Realizarea unui parametru χ supraunitar (deci a stării feromagnetice) este condiționată de îndeplinirea în mod simultan a două cerințe : (a) existența unei energii de schimb negative, $E_s < 0$, mare în valoare absolută și (b) o densitate mare a stărilor electronice în vecinătatea nivelului Fermi (care este de așteptat în cazul unei benzi $d(f)$ înguste, situată în vecinătatea nivelului Fermi paramagnetic).

Pentru cîmpuri moleculare suficient de mici, nu în mod necesar egale cu zero, energia minimă apare pentru un număr egal de purtători cu spin jos și respectiv sus. În cazul cînd parametrul cîmpului molecular $\mathcal{J}_{ef}$ crește peste o valoare critică $\mathcal{J}_{ef}^{(1)}$, sistemul devine feromagnetic, energia minimă se obține cînd numărul de purtători cu spin sus este mai mare ca numărul de purtători cu spin jos (fig. VII. 18 b). Dacă cîmpul molecular este mai mic decît o a doua valoare critică $\mathcal{J}_{ef}^{(2)}$, mai mare ca $\mathcal{J}_{ef}^{(1)}$, minimul apare pentru un număr diferit de zero a purtătorilor cu spin jos. Materialul magnetic satisfăcînd condiția $\mathcal{J}_{ef}^{(1)} < \mathcal{J}_{ef} < \mathcal{J}_{ef}^{(2)}$ este denumit *feromagnet slab*. Pentru o valoare $\mathcal{J}_{ef} > \mathcal{J}_{ef}^{(2)}$ minimul va apare pentru un număr de purtători cu spini jos egal cu zero. În acest caz vom avea un *feromagnet puternic* (fig. VII. 18c).

Să analizăm conform cu criteriul discutat mai sus, grupa de elemente de tranziție $3d$. Pentru elementele de la începutul acestei grupe (Sc, Ti, V), diametrele orbitelor $3d$ ale electronilor din atomii izolați depășesc sensibil constantele de rețea ale metalelor corespunzătoare, prin urmare benzile $3d$ în aceste metale sînt destul de largi. Ele se „hibridează” puternic cu benzile $4s$ și $4p$ ceea ce conduce la valori mici ale densității de stări $\eta(E_F)$. În același timp, valorile $\mathcal{J}_{ef}$ sînt apropiate de cele ale unui gaz de electroni liberi. Este deci de așteptat ca aceste metale să nu fie feromagnetice, fapt confirmat de observațiile experimentale (Capitolul VI).

Pentru elementele $3d$ mai grele (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) integralele de acoperire ale electronilor $3d$ ai diferiților atomi sînt mici, benzile $3d$ sînt înguste, fapt care conduce la apariția unei densități mari a stărilor în vecinătatea nivelului Fermi. În plus, energia de schimb $\mathcal{J}_{ef}$ este de asemenea mare, mai apropiată de valoarea ei în atomul izolat decît în cazul unui gaz de electroni liberi. Deci pentru aceste metale este de așteptat să fie îndeplinite condițiile pentru apariția unei ordonări magnetice.

C. Variația cu temperatura a magnetizării

Utilizînd conceptul de cîmp efectiv, vom admite că fiecare electron, de moment magnetic μ_B , se află în cîmpul H_i ,

$$H_i = N_i M, \quad (\text{VII. 10.14})$$

unde M este magnetizarea probei, iar N_{ii} un factor de proporționalitate. Atunci, energia unui electron (cu spin paralel, respectiv antiparalel cu M) va fi $\pm N_{ii}\mu_B\mu_0 M$. Introducând magnetizarea relativă $M_r = \frac{M}{N\mu_B}$, energia de schimb pe unitatea de volum va fi

$$\epsilon_s^{(2)} = \pm N_{ii}\mu_0\mu_B^2 \frac{N}{v} \frac{M}{N\mu_B} = \pm N_{ii}\mu_0\mu_B^2 N_v M_r, \quad (\text{VII. 10.15})$$

unde N_v este numărul de electroni pe unitatea de volum. Această relație mai poate fi scrisă și sub forma :

$$\epsilon_s^{(2)} = \pm k_B \theta' M_r, \quad (\text{VII. 10.16})$$

unde θ' este un parametru avînd dimensiunile unei temperaturi.

Expresia $2k_B \theta' M_r$ reprezintă diferența, pe unitatea de volum, dintre energiile electronilor de spini paraleli respectiv antiparaleli cu magnetizarea. Diferența dintre energia stării complet magnetizate ($M_r = 1$) și cea a stării paramagnetice ($M_r = 0$), pe unitatea de volum dată este $2k_B \theta'$.

Cu notațiile folosite în capitolul VI, momentul magnetic al unui gaz de electroni degenerat este [124]

$$M = - \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial H} \right)_{T,v} = - \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial H} \right)_{\alpha, T, v}, \quad (\text{VII.10.17})$$

unde Ω și $\mathcal{F}$ sînt date de relația (VI. 5.10) și respectiv (VI. 5.8).

Energia totală a sistemului $\epsilon_s^{(2)}$ este

$$\epsilon_s^{(4)} = \epsilon_s^{(1)} \pm \epsilon_s^{(2)} \pm \epsilon_s^{(3)}, \quad (\text{VII. 10.18})$$

unde $\epsilon_s^{(1)}$ este energia electronului în bandă, $\epsilon_s^{(2)}$ energia de schimb, iar $\epsilon_s^{(3)}$ energia corespunzătoare interacției momentului magnetic cu cîmpul aplicat. Notăm

$$x = \frac{\epsilon_s^{(1)}}{k_B T}; \quad \beta = \frac{\mu_B B}{k_B T}; \quad \beta' = \frac{\epsilon_s^{(2)}}{k_B T}. \quad (\text{VII. 10.19})$$

Luînd în considerare cele două benzi corespunzătoare electronilor cu spin $\uparrow$ (sus) și respectiv $\downarrow$ (jos) avem

$$\begin{aligned} \Omega = & -k_B T \int_0^\infty \eta(\epsilon) \ln[1 + \exp(\alpha - x + \beta + \beta')] dx - \\ & - k_B T \int_0^\infty \eta(\epsilon) \ln[1 + \exp(\alpha - x - \beta - \beta')] dx. \end{aligned} \quad (\text{VII.10.20})$$

Admițind o densitate de stări de forma $\eta(\epsilon) = a_n \epsilon^n$ momentul magnetic M cit și numărul de electroni N în bandă vor fi

$$M = \mu_B a_n (k_B T)^{n+1} [F_n(\alpha + \beta + \beta') - F_n(\alpha - \beta - \beta')], \quad (\text{VII. 10.21})$$

$$N = -\frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \alpha} \right) = a_n (k_B T)^{n+1} [F_n(\alpha + \beta + \beta') + F_n(\alpha - \beta - \beta')], \quad (\text{VII. 10.22})$$

unde funcțiile F_n au fost definite anterior (relația (VI.5.16)).

În cazul unei benzi rigide avem

$$N = 2 \int_0^{\epsilon_F} \eta(\epsilon) d\epsilon = 2 \int_0^{\epsilon_F} a_n \epsilon^n d\epsilon = \frac{2a_n}{n+1} \epsilon_F^{n+1}. \quad (\text{VII. 10.23})$$

Utilizînd relația (VII. 10.23) avem :

$$M = \frac{n+1}{2} N \mu_B \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^{n+1} [F_n(\alpha + \beta + \beta') - F_n(\alpha - \beta - \beta')], \quad (\text{VII.10.24})$$

$$N = \frac{n+1}{2} N \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^{n+1} [F_n(\alpha + \beta + \beta') + F_n(\alpha - \beta - \beta')]. \quad (\text{VII.10.25})$$

Pentru a determina temperatura Curie a sistemului vom considera cazul cînd $\beta = 0$ (deci $B = 0$). Notînd că

$$\beta' = \frac{\epsilon_s^{(2)}}{k_B T} = \frac{M_r \theta'}{T}, \quad (\text{VII.10.26})$$

avem :

$$F_n(\alpha + \beta') - F_n(\alpha - \beta') = \frac{2}{n+1} M_r \left(\frac{\epsilon_F}{k_B T} \right)^{n+1}, \quad (\text{VII. 10.27})$$

$$F_n(\alpha + \beta') + F_n(\alpha - \beta') = \frac{2}{n+1} \left(\frac{\epsilon_F}{k_B T} \right)^{n+1}.$$

De aici

$$M_r = \frac{F_n(\alpha + \beta') - F_n(\alpha - \beta')}{F_n(\alpha + \beta') + F_n(\alpha - \beta')}. \quad (\text{VII.10.28})$$

Desvoltînd în serie, pentru $M_r \rightarrow 0$, se obține T_c .

Definind T_c ca temperatura la care interacția de schimb este insuficientă pentru a produce ordonarea magnetică avem

$$M_r = \frac{M}{N \mu_B} = \frac{F_n(\alpha + \beta + \beta') - F_n(\alpha - \beta - \beta')}{F_n(\alpha + \beta + \beta') + F_n(\alpha - \beta - \beta')} \simeq (\beta + \beta') \frac{F'_n}{F_n}, \quad (\text{VII. 10.29})$$

unde am dezvoltat expresiile F_n în serie Taylor și am ținut seama ca la $T > T_c$ magnetizarea este proporțională cu cîmpul extern.

Deoarece $\beta' = \frac{M_r \theta'}{T}$, avem

$$M_r = \frac{\mu_B B}{k_B T} \frac{F'_n}{F_n} \left(1 - \frac{\theta'}{T} \frac{F'_n}{F_n} \right)^{-1}, \quad (\text{VII.10.30})$$

sau împărțind cu ϵ_F

$$\frac{\mu_B B}{M_r \epsilon_F} = \frac{F_n / F'_n - \theta' / T}{\epsilon_F / k_B T}. \quad (\text{VII.10.31})$$

Partea din stînga relației (VII. 10.31) este proporțională cu inversul susceptivității magnetice

$$\frac{\mu_B B}{M_r \epsilon_F} = \frac{\mu_B B}{\epsilon_F} \frac{N \mu_B}{M} = \frac{\mu_0 \mu_B^2 N}{\epsilon_F} \frac{H}{M} = \frac{1}{\chi} \frac{\mu_0 N \mu_B^2}{\epsilon_F}. \quad (\text{VII.10.32})$$

La temperatura Curie T_c , inversul susceptivității $1/\chi$ tinde la zero și deci avem

$$\theta' / T_c = F_n / F'_n. \quad (\text{VII.10.33})$$

Ne propunem de a particulariza discuția de mai sus, considerînd cazul unei benzi parabolice ($n = 1/2$). În această situație relațiile (VII.10.24) și (VII. 10.25) au forma :

$$M = N \mu_B M_r = \frac{3}{4} N \mu_B \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^{3/2} [F_{1/2}(\alpha + \beta + \beta') - F_{1/2}(\alpha - \beta - \beta')], \quad (\text{VII. 10.34})$$

$$N = \frac{3}{4} N \left(\frac{k_B T}{\epsilon_F} \right)^{3/2} [F_{1/2}(\alpha + \beta + \beta') + F_{1/2}(\alpha - \beta - \beta')]. \quad (\text{VII.10.35})$$

Valorile M și N pot fi evaluate folosind funcțiile F_n calculate de McDougall și Stoner [128] pentru un interval de valori $k_B T / \epsilon_F = (0,05 - 12)$.

Analizînd relația (VII. 10.31) constatăm că efectul interacțiilor de schimb pozitive este de a reduce valorile inversului susceptivității magnetice prin cantitatea $k_B \theta' / \epsilon_F$. Punctul de intersecție cu axa temperaturilor (T_c) corespunde cu apariția ordinii magnetice. O interacție de schimb pozitivă nu conduce în mod necesar la apariția feromagnetismului. În cazul unei benzi parabolice, condiția *necesară* pentru feromagnetism este

$$\frac{k_B \theta'}{\epsilon_F} > 2/3. \quad (\text{VII. 10.36})$$

Se poate arăta că pentru o aliniere complet paralelă a spinilor, la 0 K, condiția necesară este

$$\frac{k_B \theta'}{\epsilon_F(0)} \geq 2^{-1/3}. \quad (\text{VII.10.37})$$

În zona de valori $k_B \theta' / \epsilon_F$ intermediară, magnetizarea spontană redusă, la 0K, este subunitară

$$0 < M_r(0) < 1 \text{ pentru } \frac{2}{3} < \frac{k_B \theta'}{\epsilon_F(0)} < 2^{-1/3}. \quad (\text{VII.10.38})$$

Prezentăm în figura VII. 19 variația cu temperatura a magnetizării spontane și a inversului susceptivității magnetice pentru unele valori

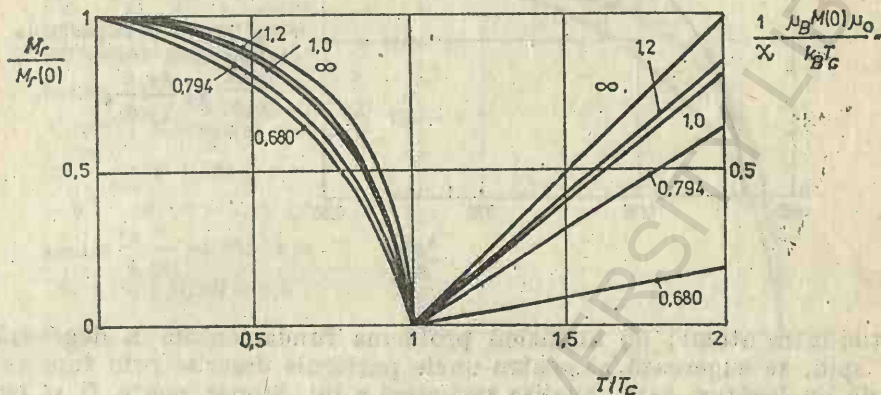


Fig. VII. 19. — Dependența de temperatură a magnetizării spontane ($T < T_c$) și inversului susceptivității magnetice ($T > T_c$) Pentru unele valori $\frac{k_B \theta'}{\epsilon_F}$

$k_B \theta' / \epsilon_F$. Pentru compararea curbelor calculate vom folosi valori reduse ale acestor mărimi, și anume :

$$\frac{M_r}{M_r(0)} = \frac{M}{M(0)}; \quad \frac{M_r(0)}{M_r} \frac{\mu_0 \mu_B H}{k_B T_c} = \frac{1}{\chi} \frac{\mu_0 \mu_B M(0)}{k_B T_c}. \quad (\text{VII.10.39})$$

Curbele calculate pentru care se folosește statistica Fermi-Dirac, se situează întotdeauna sub valorile obținute folosind statistica clasică Maxwell-Boltzmann (notate cu ∞) (fig. VII. 19).

Dependența magnetizării spontane reduse la 0K de valorile $k_B \theta' / \epsilon_F$ este regulată (fig. VII. 20), însă nu monotonă, aceasta scăzînd sub $M_r = 1$ pentru $k_B \theta' / \epsilon_F(0) < 2^{-1/3}$ și anulîndu-se la $k_B \theta' / \epsilon_F(0) = 2/3$. Pentru valori $k_B \theta' / \epsilon_F > 2^{-1/3}$ nu apar diferențe mari în curbele descriind dependența de temperatură a susceptivității magnetice. Aceste diferențe sînt marcante, pentru cazul cînd magnetizarea relativă la 0 K este subunitară (condiția (VII. 10.38)).

Ne propunem să prezentăm unele extinderi ale modelului cît și date privind comparația prezicerilor modelului cu valorile experimentale.

Într-o analiză critică a modelului Stoner, Wohlfarth [129] discută premisele folosite în elaborarea acestui model și conchide că: (a) purtătorii magnetici sînt descriși cel mai bine prin funcții de undă cu legături tari; (b) energia de schimb nu e riguros proporțională cu patratul magnetizării. Condiția pentru feromagnetism în modelul Stoner, și anume că raportul

lui θ' , la o temperatură de degenerare să fie mai mare ca o anumită valoare, poate fi reformulată, în principiu, astfel ca raportul unor integrale de acoperire să fie destul de mare. Apariția feromagnetismului este astfel consecința unei anumite structuri de benzi a metalului de tranziție și a sepa-

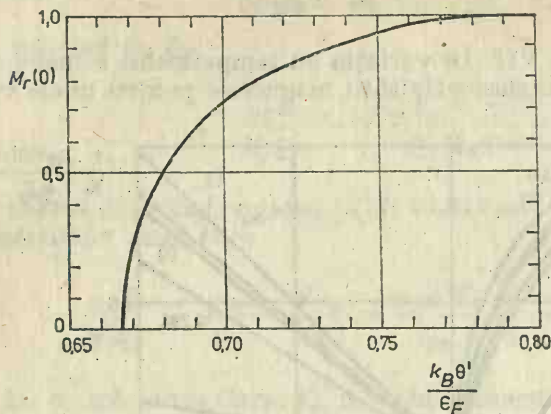


Fig. VII. 20 — Dependența magnetizării reduse $M_r(0)$ de $\frac{k_B \theta'}{\epsilon_F}$.

rației între atomi; (c) analizînd problema fundamentală a degenerării de spin, se sugerează, că pentru unele particule descrise prin funcții de undă cu legături tari, analiza statistică a lui Stoner poate fi o bună aproximație.

Hunt [130] face o comparație amănunțită a modelului cu datele experimentale. Acesta conchide, în acord cu Wohlfarth că θ' nu e necesar să fie independent de magnetizare. Hunt propune introducerea unui parametru A în energia de schimb, expresia lui $\epsilon_s^{(2)}$ fiind astfel

$$\epsilon_s^{(2)} = \pm k_B \theta' (M_r + A M_r^3). \quad (\text{VII.10.40})$$

Prin aceasta se urmărește realizarea unei concordanțe între datele obținute sub și respectiv deasupra temperaturii Curie. Astfel în cazul nichelului, deși comparația cu datele experimentale a susceptivității sugerează $k_B \theta' / \epsilon_F \simeq 0,794$, variația magnetizării $M_r / M_r(0)$ cu temperatura T/T_c se situează sub datele experimentale (vezi curba *a* din fig. VII. 21). Se constată un acord bun cu datele experimentale [38, 131] în cazul cînd admitem $A \simeq 0,1$ (vezi curba *b* din fig. VII.21). Valorile calculate nu depind în mod sensibil de $k_B \theta' / \epsilon_F$, dependența acestora de parametrul A fiind însă mult mai însemnată.

În analiza făcută mai sus, am neglijat banda 4s, respectiv am presupus că densitatea de stări la nivelul Fermi al acestei benzi este infinit de mică. Presupunînd că banda s are o formă parabolică și e caracterizată prin energia ϵ_F^s între vîrfurile benzii și nivelul Fermi, rolul acestei benzi va depinde de valoarea parametrului $r = \epsilon_F^s / \epsilon_F$. Cu creșterea temperaturii se poate produce un fenomen de transfer al electronilor din banda 3d în 4s deoarece energia electronilor 3d crește cu temperatura și numărul de stări libere în această bandă este limitat. Ca urmare a acestui proces poate crește numărul găurilor în banda d, fapt ce ar putea explica curbura inversului susceptivității magnetice observată la temperaturi ridicate. Un bun acord cu datele experimentale observă Wohlfarth la nichel pentru o valoare $r = 10$.

Comparația datelor experimentale și a previziunilor modelului evidențiază o concordanță rezonabilă. Probabil că introducerea unui număr de parametri ajustabili contribuie la aceasta, chiar în cazurile mai simple când am admis o formă parabolică a benzii.

Fig. VII. 21. — Variația termică a magnetizării spontane a nichelului : (a) curba

Stoner pentru $\frac{k_B \theta'}{\epsilon_F(0)} =$

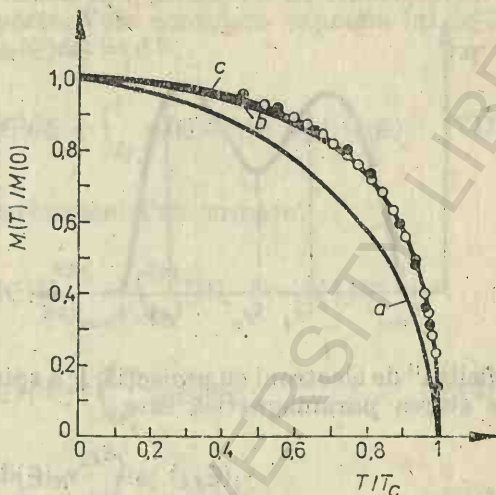
$= 0,794$; $A = 0$; (b) pen-

tru $\frac{k_B \theta'}{\epsilon_F(0)} = 0,794$; $A =$

$= 0,1$; $M_r(0) = 1,0$; (c)

pentru $\frac{k_B \theta'}{\epsilon_F(0)} = 0,731$; $A =$

$= 0,107$; $M_r(0) = 1,0$.



D. Un criteriu general pentru apariția feromagnetismului în gazul de electroni colectivizați

Criteriul calitativ pentru apariția feromagnetismului în cadrul modelului de bandă folosind aproximația câmpului molecular, dedus în paragraful precedent, este valabil numai în vecinătatea nivelului Fermi paramagnetic. Acest criteriu este consistent cu modelul Stoner, care presupune o formă parabolică a densității de stări în bandă și în general cu orice alt model care presupune o formă *netedă* pentru funcția $\eta(\epsilon)$ în vecinătatea nivelului Fermi paramagnetic. În fapt însă, densitatea stărilor energetice $\eta(\epsilon)$ este o funcție complicată de energie, prezentând adesea virfuri ascuțite chiar în vecinătatea nivelului Fermi paramagnetic, pe care criteriul calitativ menționat, nu le poate lua în considerare.

Condiția pentru existența feromagnetismului, valabilă pentru orice formă a funcției $\eta(\epsilon)$ și pentru tot spectrul energetic (nu numai în vecinătatea nivelului Fermi paramagnetic) a fost abordată de Shimizu [132, 133]. Să considerăm o reprezentare arbitrară „cu două cocoase” a densității stărilor în banda d corespunzătoare unei legi de dispersie arbitrară $\epsilon(k)$ (fig. VII. 22). Am notat prin ϵ_{F0} , nivelul Fermi al stării paramagnetice, prin ϵ_{F1} , nivelul Fermi al stării feromagnetice. ϵ_{min} reprezintă fundul benzii, ϵ_{max} capătul de sus al benzii. În intervalul $[\epsilon_{min}, \epsilon_{F1}]$ stările sînt ocupate cu perechi de electroni avînd spinii antiparaleli, iar în intervalul $[\epsilon_{F1}, \epsilon_{F1}]$ pe fiecare stare se află cîte un singur electron avînd proiecția $\uparrow$ a spinului. Curba $\eta(\epsilon)$ a fost notată $\eta_2(\epsilon)$ pentru electronii cu spin $\downarrow$ și $\eta_1(\epsilon)$ pentru electronii cu spin $\uparrow$.

„Excesul” de electroni cu proiecția $\uparrow$ a spinului în starea feromagnetică față de starea paramagnetică este dată de*)

$$v_{\uparrow}(\epsilon_{F\uparrow}) = \int_{\epsilon_{F_0}}^{\epsilon_{F\uparrow}} \eta_1(\epsilon) d\epsilon \quad (\text{VII.11.41})$$

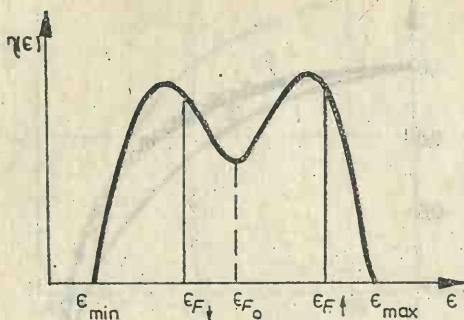


Fig. VII. 22. — Curba tipică „cu două cocoase” pentru densitatea stărilor electronice în banda d , pentru o lege de dispersie arbitrară $\epsilon(k)$.

iar „deficitul” de electroni cu proiecția $\downarrow$ a spinului în starea feromagnetică față de starea paramagnetică este

$$v_{\downarrow}(\epsilon_{F\downarrow}) = \int_{\epsilon_{F\downarrow}}^{\epsilon_{F_0}} \eta_2(\epsilon) d\epsilon. \quad (\text{VII.10.42})$$

La echilibru, vom avea, evident

$$v_{\uparrow}(\epsilon_{F\uparrow}) = v_{\downarrow}(\epsilon_{F\downarrow}) = v. \quad (\text{VII.10.43})$$

Momentul magnetic al sistemului format din cei N electroni colectivizați va fi

$$M = 2v\mu_B. \quad (\text{VII.10.44})$$

Energia totală a stării paramagnetice

$$\epsilon_p = 2 \int_{\epsilon_{\min}}^{\epsilon_{F_0}} \epsilon \eta(\epsilon) d\epsilon + \epsilon_s^p = \epsilon_k^p + \epsilon_s^p, \quad (\text{VII.10.45})$$

iar energia totală a stării feromagnetice

$$\epsilon_f = \int_{\epsilon_{\min}}^{\epsilon_{F\downarrow}} \epsilon \eta_2(\epsilon) d\epsilon + \int_{\epsilon_{F\uparrow}}^{\epsilon_{F_0}} \epsilon \eta_1(\epsilon) d\epsilon + \epsilon_s^f = \epsilon_k^f + \epsilon_s^f. \quad (\text{VII.10.46})$$

Variația de energie de la starea paramagnetică la cea feromagnetică este

$$\Delta\epsilon = \epsilon_f - \epsilon_p = \Delta\epsilon_k + \Delta\epsilon_s \quad (\text{VII.10.47})$$

*) Spre deosebire de paragraful precedent, unde am făcut raționamentul *per atom*, în acest paragraf raționăm global pentru toți cei N electroni.

iar

$$\Delta\epsilon_K = \int_{\epsilon_{F_0}}^{\epsilon_{F\uparrow}} \epsilon \eta_1(\epsilon) d\epsilon - \int_{\epsilon_{F\downarrow}}^{\epsilon_{F_0}} \epsilon \eta_2(\epsilon) d\epsilon = \Delta\epsilon'_K - \Delta\epsilon''_K. \quad (\text{VII.10.48})$$

Pentru calculele ce urmează este preferabil să transformăm aceste expresii, integrându-le prin părți. Vom considera expresia lui $\Delta\epsilon'_K$ unde notăm $\epsilon = U$; $dU = d\epsilon$; $\eta_1(\epsilon)d\epsilon = dV$,

$$V = \int_{\delta}^{\epsilon} \eta_1(\epsilon) d\epsilon = \int_{\delta}^{\epsilon_{F_0}} \eta_1(\epsilon) d\epsilon + \int_{\epsilon_{F_0}}^{\epsilon} \eta_1(\epsilon) d\epsilon = C_1 + v_{\uparrow}(\epsilon) \quad (\text{VII.10.49})$$

unde δ și C_1 sînt constante arbitrare. Prin urmare

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon'_K &= \epsilon [C_1 + v_{\uparrow}(\epsilon)] \Big|_{\epsilon_{F_0}}^{\epsilon_{F\uparrow}} - \int_{\epsilon_{F_0}}^{\epsilon_{F\uparrow}} [(C_1 + v_{\uparrow}(\epsilon))] d\epsilon = \\ &= \epsilon_{F\uparrow} v_{\uparrow} - \int_{\epsilon_{F_0}}^{\epsilon_{F\uparrow}} v_{\uparrow}(\epsilon) d\epsilon. \end{aligned} \quad (\text{VII.10.50})$$

Analog găsim

$$\Delta\epsilon''_K = \epsilon_{F\downarrow} v_{\downarrow} + \int_{\epsilon_{F\downarrow}}^{\epsilon_{F_0}} v_{\downarrow}(\epsilon) d\epsilon. \quad (\text{VII.10.51})$$

De aici

$$\Delta\epsilon_K = (\epsilon_{F\uparrow} - \epsilon_{F\downarrow}) v - \int_{\epsilon_{F_0}}^{\epsilon_{F\uparrow}} v_{\uparrow}(\epsilon) d\epsilon - \int_{\epsilon_{F\downarrow}}^{\epsilon_{F_0}} v_{\downarrow}(\epsilon) d\epsilon. \quad (\text{VII.10.52})$$

Variația totală a energiei, $\Delta\epsilon$, dată de relația (VII.10.47) este o funcție de momentul magnetic total M , prin intermediul lui v . Dacă $v = 0$, deci $M = 0$, avem $\Delta\epsilon = 0$. Dacă pentru $v \neq 0$, deci $M \neq 0$, există regiuni v pentru care

$$\Delta\epsilon < 0, \quad (\text{VII.10.53})$$

atunci sistemul *va fi feromagnetic* în acele regiuni. Aceasta reprezintă condiția fundamentală pentru existența feromagnetismului.

La echilibru, funcția $\Delta\epsilon(M)$ trebuie să aibă un extremum, prin urmare

$$\frac{\partial(\Delta\epsilon)}{\partial M} = \frac{1}{2\mu_B} \frac{\partial(\Delta\epsilon_K)}{\partial v} + \frac{1}{2\mu_B} \frac{\partial(\Delta\epsilon_s)}{\partial v} = 0 \quad (\text{VII.10.54})$$

Avînd în vedere relația (VII.10.52), prima derivată poate fi calculată imediat. Vom nota

$$\Delta\epsilon_K = (\epsilon_{F\uparrow} - \epsilon_{F\downarrow}) v - T_{\uparrow} - T_{\downarrow}. \quad (\text{VII.10.55})$$

Deci

$$\frac{\partial(\Delta\epsilon_K)}{\partial v} = \epsilon_{F\uparrow} - \epsilon_{F\downarrow} + v \frac{\partial\epsilon_{F\uparrow}}{\partial v} - v \frac{\partial\epsilon_{F\downarrow}}{\partial v} - \frac{\partial T_{\uparrow}}{\partial v} - \frac{\partial T_{\downarrow}}{\partial v}. \quad (\text{VII.10.56})$$

Folosind relația $\frac{d}{dx} \int_x^x g(y) dy = g(x)$ obținem :

$$\frac{\partial \epsilon_{F\uparrow}}{\partial \nu} = \frac{1}{\frac{\partial \nu}{\partial \epsilon_{F\uparrow}}} = \frac{1}{\eta_1(\epsilon_{F\uparrow})}; \quad \frac{\partial \epsilon_{F\downarrow}}{\partial \nu} = \frac{1}{\frac{\partial \nu}{\partial \epsilon_{F\downarrow}}} = -\frac{1}{\eta_2(\epsilon_{F\downarrow})}, \quad (\text{VII.10.57})$$

$$\frac{\partial T_{\uparrow}}{\partial \nu} = \frac{\partial T_{\uparrow}}{\partial \epsilon_{F\uparrow}} \cdot \frac{1}{\frac{\partial \nu}{\partial \epsilon_{F\uparrow}}} = \frac{\nu}{\eta_1(\epsilon_{F\uparrow})}; \quad \frac{\partial T_{\downarrow}}{\partial \nu} = \frac{\partial T_{\downarrow}}{\partial \epsilon_{F\downarrow}} \cdot \frac{1}{\frac{\partial \nu}{\partial \epsilon_{F\downarrow}}} = \frac{\nu}{\eta_2(\epsilon_{F\downarrow})}. \quad (\text{VII.10.58})$$

Deci

$$\frac{\partial(\Delta \epsilon_K)}{\partial \nu} = \epsilon_{F\uparrow} - \epsilon_{F\downarrow} = \Delta \epsilon_F. \quad (\text{VII.10.59})$$

Condiția de extremum este

$$\Delta \epsilon_F = \epsilon_{F\uparrow} - \epsilon_{F\downarrow} = \frac{\partial(\Delta \epsilon_S)}{\partial \nu}, \quad (\text{VII.10.60})$$

Relația (VII. 10.60) permite determinarea, în principiu a „excesului” de electroni ν (decă a momentului magnetic total M). Înlocuind valoarea lui ν în expresia lui $\Delta \epsilon$, obținem valorile extreme ale lui $\Delta \epsilon$.

Soluțiile care indică *stabilitatea fazei feromagnetice* corespund la

$$\frac{\partial^2(\Delta \epsilon)}{\partial M^2} > 0 \quad (\text{VII.10.61})$$

Ținând seama de relațiile de mai sus, avem :

$$\frac{\partial^2(\Delta \epsilon)}{\partial M^2} = \frac{1}{4\mu_B^2} \frac{\partial^2(\Delta \epsilon_K)}{\partial \nu^2} + \frac{\partial^2(\Delta \epsilon_S)}{\partial M^2}, \quad (\text{VII.10.62})$$

$$\text{Dar } \frac{\partial^2(\Delta \epsilon_K)}{\partial \nu^2} = \frac{\partial}{\partial \nu} (\epsilon_{F\uparrow} - \epsilon_{F\downarrow}) = \frac{1}{\eta_1(\epsilon_{F\uparrow})} + \frac{1}{\eta_2(\epsilon_{F\downarrow})},$$

decă condiția de echilibru stabil a sistemului feromagnetic este

$$\frac{1}{4\mu_B^2} \left[\frac{1}{\eta_1(\epsilon_{F\uparrow})} + \frac{1}{\eta_2(\epsilon_{F\downarrow})} \right] + \frac{\partial^2(\Delta \epsilon_S)}{\partial M^2} > 0. \quad (\text{VII.10.63})$$

Relațiile (VII. 10.53,) (VII. 10.61) și (VII.10.63) rezolvă complet problema existenței feromagnetismului fără a face nici o ipoteză specială asupra formei funcției de distribuție a stărilor $\eta(\epsilon)$ și asupra dependenței energiei de schimb de momentul magnetic total. Dacă aceste dependențe

sînt cunoscute (să presupunem din studii experimentale) atunci problema existenței feromagnetismului este rezolvată pe cale grafică. Vom expune mai jos principiul metodei.

Dacă cunoaștem $\eta(\epsilon)$, din relația (VII. 10.42) putem găsi funcția $v = v(\Delta\epsilon_F)$ — unde $\Delta\epsilon_F = (\epsilon_{F\uparrow} - \epsilon_{F\downarrow})$ este reprezentată prin curba

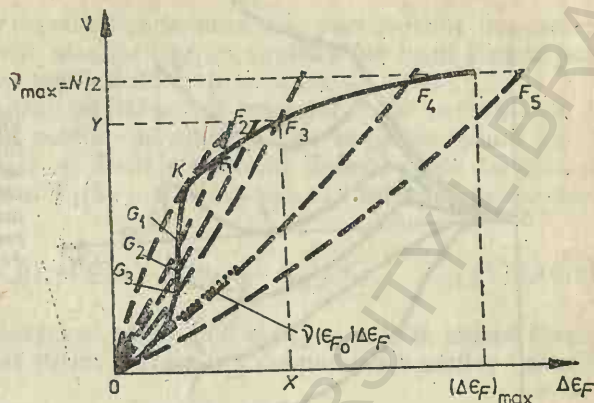


Fig. VII. 23. — Dependența lui v de $\Delta\epsilon_F$

$OG_3G_2G_1KF_1F_2F_3F_4F_5$ din figura VII. 23. În cele ce urmează vom considera că valoarea lui v corespunde punctului F_3 pe această curbă. Se observă că : (a) Aria $(OXF_3YO) = \Delta\epsilon_F v$ reprezintă primul termen din expresia lui $\Delta\epsilon_K$ — rel. (VII. 10.52); (b) Aria (OG_3KF_3X) este suma termenilor al doilea și al treilea din $\Delta\epsilon_K$ (relația (VII. 10.52)). De aici $\Delta\epsilon_K = \text{Aria}(OG_3KF_3YO)$.

Din condiția de extremum (VII. 10.60) găsim

$$\Delta\epsilon_s(v) = - \int_0^v (\Delta\epsilon_F) dv. \quad (\text{VII.10.64})$$

Relația (VII. 10.64) ne dă posibilitatea de a reprezenta grafic termenul al doilea al expresiei (VII. 10.47). Condiția de extremum (VII. 10.60) ne dă, în principiu, încă un grafic al dependenței $v = v(\Delta\epsilon_F)$. Diverse situații posibile sînt prezentate în figura VII.23 prin linii întrerupte, care întretaie curba continuă $v = v(\Delta\epsilon_F)$.

Pentru cazul particular ales, $|\Delta\epsilon_s(v)|$ este dată de aria mărginită de curba punctată OG_3F_3 , segmentul F_3Y și axa ordonatelor. Făcînd diferența între $\Delta\epsilon_K$ și $\Delta\epsilon_s(v)$ găsim, pe cale grafică, valoarea energiei totale a feromagnetului. Condiția $\Delta\epsilon_F = - \frac{\partial}{\partial v} (\Delta\epsilon_s)$ este realizată în trei

puncte : O , G_3 și F_3 . Punctele O și F_3 corespund la un minim al energiei totale a feromagnetului, iar G_3 la un maxim. Pentru diverse linii întrerupte prezentate în figura VII. 23, care corespund la diverse tipuri ale dependenței energiei de schimb de magnetizarea totală, M , găsim rezultatele înfățișate în figura VII.24.

Din figura VII. 24 observăm că sînt posibile mai multe situații. Curbele 1 și 2 corespund cazurilor cînd sistemul poate fi numai paramagnetic. Curbele 4, 5 și 6 corespund fazei feromagnetice, iar curba 3 este situ-

ată la granița de separare a celor două faze. În cazul 4, observăm că este posibilă o *tranziție de fază*. Fazele paramagnetică și feromagnetică sînt separate printr-o barieră de potențial, OG_3F_3 , ceea ce face ca la temperaturi diferite de 0 K să ne așteptăm la o tranziție de fază de speța I.

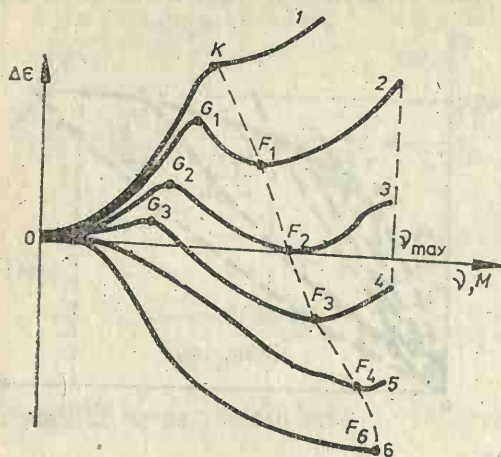


Fig. VII. 24. — Reprezentarea schematică a curbei energiei totale a unui sistem de electroni, funcție de magnetizarea spontană M , respectiv funcție de excesul de electroni v în sub-banda $\uparrow$ față de starea paramagnetică.

Vom considera acum aproximația cîmpului molecular al lui Stoner pentru energia de schimb

$$\Delta\epsilon_s = -\frac{1}{2} N_{it}\mu_0 M^2, \quad (\text{VII.10.65})$$

unde $-N_{it} = \frac{1}{2\mu_0\mu_B^2} \frac{\mathcal{I}_{ef}}{N}$ (vezi relațiile (VII. 10.15) și (VII.10.16)).

În vecinătatea nivelului Fermi paramagnetic ϵ_{F_0} , ținînd seama că $v \approx \frac{1}{2} \eta(\epsilon_{F_0})\Delta\epsilon$, putem aproxima $\Delta\epsilon_K$ dat de relația (VII.10.52) prin

$$\Delta\epsilon_K \approx \frac{1}{\eta(\epsilon_{F_0})} v^2 = \frac{1}{2} N_{it}^s M^2 \mu_0, \quad (\text{VII.10.66})$$

unde

$$N_{it}^s = \frac{1}{2\mu_0\mu_B^2} \frac{1}{\eta(\epsilon_{F_0})} = \chi_s^{-1} \quad (\text{VII.10.67})$$

este inversul susceptivității izoterme Pauli a gazului de electroni liberi (rel. (VI. 5.24) din volumul I).

Condiția (VII. 10.53) pentru existența feromagnetismului conduce în acest caz la

$$N_{it} > N_{it}^s, \quad (\text{VII. 10.68})$$

echivalentă cu cea dedusă în cadrul criteriului calitativ discutat în paragraful precedent. Cu toate acestea, se vede că această condiție este prea

restrictivă. După cum reiese din figura VII. 24 (curba 4), există posibilități ca starea feromagnetică să fie cea mai stabilă, cu toate că relația (VII. 10.68) nu e satisfăcută.

E. Excitații elementare ale purtătorilor magnetici în modelul Stoner

Am analizat anterior excitațiile termice ale purtătorilor magnetici. Să ne concentrăm în prezent atenția asupra excitațiilor unui singur purtător magnetic, excitații ce implică inversarea spinului [134].

Să considerăm că spinul purtătorului magnetic este inversat de la o stare cu spinul sus $\uparrow$, de vector de undă $\mathbf{k}$, la o stare cu spinul jos $\downarrow$ de vector de undă $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$. Deci electronul descris prin funcția de undă $\Psi_{\uparrow}(\mathbf{k})$ a trecut în starea $\Psi_{\downarrow}(\mathbf{k} + \mathbf{q})$. În acest caz energia de excitație a sistemului este

$$\epsilon_e = \epsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \epsilon(\mathbf{k}) + (n_{e\uparrow} - n_{e\downarrow})_f \mathcal{I}_{ef}, \quad (\text{VII.10.69})$$

unde $(n_{e\uparrow} - n_{e\downarrow})_f$ are semnificația că atât $n_{e\uparrow}$ cât și $n_{e\downarrow}$ se află în starea fundamentală a sistemului. Acest ultim termen dă despicarea benzilor datorită schimbului.

Folosind relația (VII. 10.69) putem reprezenta spectrul de energie al spinului inversat în funcție de q (fig. VII. 25). Pentru o stare particulară $\mathbf{k}$ vom avea un maxim și respectiv un minim al energiei de excitație. În

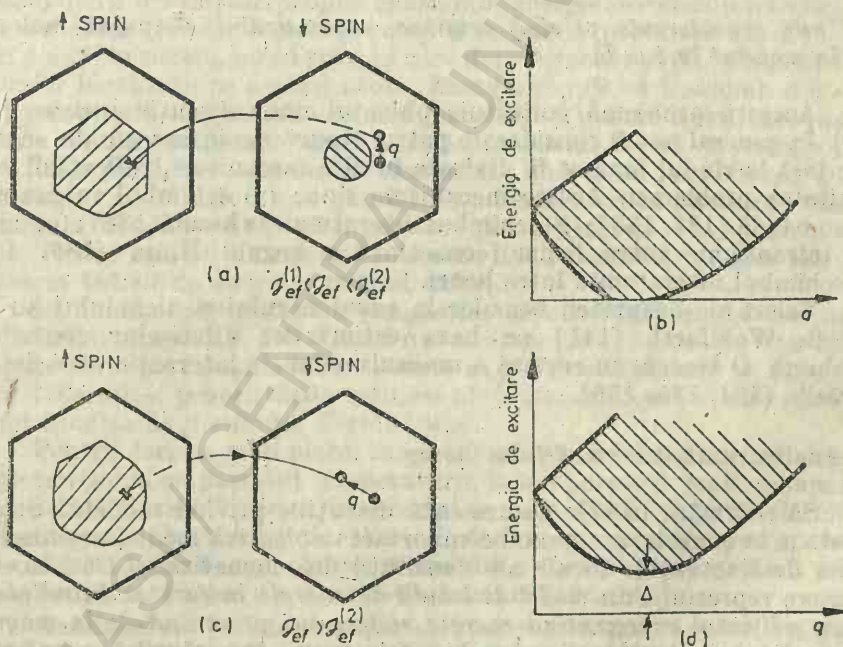


Fig. VII. 25. — Excitația elementară a unui purtător în cazul inversiunii de spin în modelul Stoner: (a) și (b) — feromagnet slab; (c) și (d) — feromagnet puternic. Figurile (a) și (c) prezintă deplasarea în spațiul $\mathbf{k}$ a purtătorului x poziția inițială, „o”, poziție finală iar „•” poziția inițială în banda cu spinul jos; (b) și (d) prezintă energia de excitație funcție de deplasarea în spațiul $\mathbf{k}$. Prin Δ s-a notat energia minimă de excitație. Aceasta este nulă pentru feromagnetul slab (b) și diferită de zero pentru feromagnetul puternic (d).

cazul cînd q este mic, energia de excitație este situată într-un domeniu mic de energii. Dacă $q = 0$, domeniul de energie considerat este nul. Numărul acestor stări pentru un feromagnet puternic cît și pentru un feromagnet slab, la $q = 0$, este aproximativ $\mathcal{N}(n_{e\uparrow} - n_{e\downarrow})_f$, $\mathcal{N}$ fiind numărul total al atomilor din sistem.

Observația de mai sus privitor la stări cuantice interacționînd, aproape degenerate, poate conduce la o dezvoltare a teoriei undelor de spin în model de bandă. Energia de excitație minimă pentru inversarea unui spin în cazul feromagnet slab (fig. VII. 25 (a) și (b)) este zero și apare în cazul vectorilor de undă q diferiți de zero. Aceasta ar corespunde situației cînd luăm un purtător magnetic, avînd o stare cu spin sus aflat pe nivelul Fermi și îl introducem într-o stare corespunzătoare pe nivelul Fermi al semibenzii cu spin jos. În cazul unui feromagnet puternic (fig. VII. 25 (c) și (d)) nu există un nivel Fermi echivalent pentru semibanda cu spin jos, energia de excitație minimă ce corespunde la a lua un purtător magnetic de pe nivelul Fermi al semibenzii cu spin sus și a-l pune în starea cu energia cea mai joasă a benzii cu spin jos am notat-o prin Δ . Aceasta corespunde despicării benzii, din care se scade nivelul Fermi al benzii cu spin sus

$$\Delta = n_{e\uparrow} \mathcal{J}_{ef} - \epsilon_{F\uparrow}. \quad (\text{VII.10.70})$$

Parametrul Δ apare în funcția ce descrie variația cu temperatura a magnetizării spontane.

F. Unele considerente privind originea parametrului cîmpului molecular $\mathcal{J}_{ef}$ în modelul în bandă

Această problemă constituie obiectul unor discuții aprinse [135, 136]. În general pot fi considerate patru tipuri de interacții de schimb, care însă la rîndul lor pot fi divizate în alte mecanisme, reflectînd complexitatea problemei. Aceste mecanisme sînt: (a) schimbul intraatomic într-o bandă [137, 138]; (b) schimbul interatomic în bandă [138]; (c) schimbul intraatomic între benzi (consecință a regulii Hund [139, 140]; (d) schimbul interatomic între benzi.

Valori ale despicării benzilor în cazul fierului și nichelului au fost date de Wohlfarth [141] pe baza estimărilor diferitelor contribuții la schimb. O trecere în revistă a mecanismelor de interacție este dată în lucrările [134, 135, 136].

G. Analiza rezultatelor modelului Stoner

Să rezumăm în cele ce urmează discuțiile privind modelul Stoner. Acesta ia în considerare numai comportarea colectivă medie, neținîndu-se seama de fluctuațiile locale ale densității de magnetizare. Deci această descriere reprezintă un *model de bandă de energie în care se introduce un termen adițional reprezentînd energia sistemului provenind de la magnetizarea solidului*. Purtătorii magnetici (electronii sau găurile) ocupă stări Bloch într-o singură bandă de energie, stările uni-electronice avînd un spectru de energie $\epsilon(\mathbf{k})$. Acest spectru de energie definește o densitate de stări electronice $\eta(\epsilon)$, în modelul Stoner apărînd numai această densitate de stări. Spre deosebire de cazul căldurii specifice electronice, densitatea de stări implicată nu e cea de la suprafața Fermi, ci densitatea de

stări corespunzător unui interval de energie comparabilă cu energia magnetică la 0 K.

Energia magnetică pe atom este de forma $-\frac{1}{4} \mathcal{J}_{ef}(n_{\uparrow} - n_{\downarrow})^2$ (vezi (VII. 10.9)). Această presupunere este echivalentă cu adăugarea la hamiltonianul unui electron a termenului (VII. 10.10). Aceste presupuneri ale lui Stoner au fost extinse ca să includă puteri ale spinului net al atomului [130] (relația (VII. 10.40)). Wohlfarth [129] a justificat teoretic această relație considerând cîmpul molecular dependent de stările Bloch particulare pe care le ocupă purtătorii magnetici. Ținînd seama de modificările calculate în densitatea de sarcină [142, 143], ca urmare a variației energiei în lungul benzilor d , Thompson [134] presupune că asemenea termeni sînt necesari pentru îmbunătățirea teoriei deoarece interacția efectivă este dependentă de vectorul de undă.

Stoner în dezvoltarea modelului folosește aproximația cîmpului molecular, *neglijînd efectele de ordine de rază mică de acțiune*, efecte ce au un rol important în descrierea proprietăților magnetice ale solidului. În plus energia sistemului este legată numai de componenta S_z a spinului, rotația spinilor purtătorilor magnetici nemodificînd energia sistemului. În această presupunere nu pot fi obținute excitații ale undelor de spin [134, 144, 145].

Stoner a extins modelul cîmpului molecular dezvoltat de Weiss unde densitatea de stări este infinită corespunzător numai unei energii, la cazul densității de stări proprii benzilor de energie ale solidului. Deficiența însă a metodei benzii de energie constă în marea probabilitate de a găsi stări polare în sistem, adică stări în care doi electroni ocupă funcții atomice Wannier localizate pe același atom. Energia repulsivă Coulomb a acestor stări polare este comparabilă cu energia de salt și pentru o estimare realistă trebuie redusă comparativ cu cea dată în modelul benzii de energie.

În general, în teoria benzii energetice, nu putem vorbi despre purtători magnetici (electroni sau găuri). Ne putem referi la purtătorii care au o anumită densitate de stări și ca atare pot fi descriși prin spectrul energetic, forma relației exacte între aceste două cantități și cea calculată în teoria benzii de energie, putînd diferi.

În analiza proprietăților magnetice se consideră suma excitațiilor purtătorilor magnetici din stările uni-electronice ocupate, în stările neocupate ale stării fundamentale. Aceste excitații elementare se supun statisticii Fermi și proprietățile termice ale sistemului pot fi calculate utilizînd funcția de distribuție Fermi-Dirac.

Pentru feromagneți slabi, magnetizarea, în modelul Stoner, descresște proporțional cu patratul temperaturii, la temperaturi joase comparativ cu punctul Curie. Coeficientul acestui termen [146] depinde de cîmpul molecular, de densitățile de stări și derivatele acestora corespunzător celor două nivele Fermi. Acest coeficient a fost obținut explicit pentru unele funcții analitice ale densității de stări [124, 147].

Analiza atentă a datelor experimentale relevă însă că valorile $\Delta M(T) = M(0) - M(T)$ provin atît datorită excitării unei de spin (ΔM_s), excitațiilor uni-particulă (ΔM_p) cît și ca rezultat al interacțiilor între acestea. În cel mai simplu caz, ΔM , are două componente [148, 149] și anume $\Delta M_s \propto T^{3/2}$ și $\Delta M_p \propto T^2$ în cazul cînd materialul este un feromagnet slab metalic. Pentru un feromagnet puternic $\Delta M = \mathcal{J}_{ef}(T) \exp(-\Delta/k_B T)$, unde $\mathcal{J}_{ef}(T)$ depinde de densitatea de stări [146], iar Δ reprezintă intervalul

de energie pentru excitație (fig. VII. 25). Termenul $\mathcal{J}_{ex}(T)$ este o funcție ce variază puțin cu temperatura comparativ cu termenul exponențial ($T^{3/2}$ în cazul unei densități de stări de forma $\eta(\epsilon) = a_1 \epsilon^{1/2}$ și respectiv liniar [147] pentru o densitate de stări constantă). Thompson și colab. [148] evidențiază, în cazul nichelului că $\mathcal{J}_{ex}(T) \propto T^{3/2}$.

În cazul ZrZn_2 s-a observat că dependența de temperatură a magnetizării [150, 151] urmează relația teoretică prezisă de modelul feromagnetilor itineranți slabi [124, 152]

$$M^2(T) = M^2(0) [1 - T^2/T_c^2]. \quad (\text{VII. 10.71})$$

O relație similară a fost observată și în aliajele slab feromagnetice avînd compoziția apropiată de Ni_3Al [153]. Valoarea parametrului $(r_2 - r_1^2)/\eta(\epsilon_F)$ unde $r_n = \frac{1}{\eta(\epsilon)} \left. \frac{\partial^{(n)} \eta(\epsilon)}{\partial \epsilon^{(n)}} \right|_{\epsilon = \epsilon_F(0)}$ este dublul acelei obținute în aliajele corespunzătoare aflate în stare paramagnetică [154]. Această diferență a fost explicată [154] introducînd în dependența de temperatură a magnetizării termenii corespunzători unei de spini

$$\Delta M_s \propto [a(T/T_c)^{3/2} + \frac{1}{2}b(T/T_c)^{5/2}]. \quad (\text{VII. 10.72})$$

Impunînd pentru $(r_2 - r_1^2)/\eta(\epsilon_F)$ valoarea rezultată din măsurători paramagnetice, s-a arătat că parametrul a are o valoare apropiată de cea determinată în cazul fierului, în timp ce b este ceva mai mare. Astfel deși $\Delta M(T)$ pare bine reprezentat de o lege de variație în T^2 , aceasta nu înseamnă că nu apar efecte ale unei de spin.

În paragraful VI. 2, în cazul unei benzi parabolice, am arătat că temperatura Fermi este de ordinul $T_F \simeq 10^4$ K. Ca atare susceptivitatea magnetică, în acest caz, la $T > T_c$, este departe de a fi determinată de limita clasică a statisticii Fermi-Dirac, și deci diferită de o lege de tip Curie-Weiss. Să analizăm în ce condiții susceptivitatea magnetică poate fi totuși descrisă de o relație de tip Curie-Weiss [155]. Notînd $T_F^{-2} =$

$$= \frac{\pi^2}{6} k_B^2 (r_2 - r_1^2) \text{ la temperaturi joase, relația (VI. 5.23) poate fi scrisă}$$

$$\chi(T) = \chi(0) \left[1 + \frac{T^2}{T_F^2} + \dots \right]. \quad (\text{VII.10.73})$$

Temperatura efectivă de degenerare T_F , poate fi definită [156] din expresia (VII. 10.73). Dacă în cazul benzilor parabolice simple aceasta are valori apropiate de T_F , precizată în paragraful VI. 2, în cazul benzilor d ale metalelor de tranziție T_F este mult mai mică ca aceasta [155]. Ca o consecință, vom întîlni două clase de materiale, pentru care $T_c/T_F \simeq 1$ și respectiv $\frac{T_c}{T_F} \ll 1$. Pentru prima categorie ne apropiem de limita clasică a statisticii Fermi și ca atare este de așteptat, la $T > T_c$, o comportare de tip Curie-Weiss.

Pe de altă parte, se poate arăta că o relație de tip Curie-Weiss, poate fi obținută, pentru anumite forme particulare ale benzilor de energie [157], ca de exemplu cînd densitatea de stări prezintă un vîrf triunghiular simetric și energia Fermi este situată chiar în vîrf (cazul metalelor de tranziție d). Aceeași comportare poate fi evidențiată și în cazul benzilor la care $\eta(\epsilon) \propto \epsilon^n$, pe măsură ce T_c/T_F este din ce în ce mai mic și n mare.

Pentru feromagneți slabi, ne putem aștepta deci la o mare varietate de tipuri de dependență de temperatură a susceptivității magnetice. Astfel, de exemplu, pentru ZrZn_2 se observă o variație a lui χ^{-1} de tip Curie-Weiss [158] în timp ce pentru Ni_3Ga urmează o relație parabolică [159].

Analiza instabilității unui gaz de electroni ce interacționează, cu privire la tranzițiile de fază, a constituit subiectul unui număr de studii [160, 161]. Majoritatea analizelor au folosit forme idealizate ale structurii de bandă cît și a interacțiilor și ca atare nu au putut fi aplicate la metalele reale. Mai recent Ciobanu și colab. [162, 163] calculează temperatura de tranziție la fier și cobalt, folosind parametrii de interacție și densitatea de stări obținute prin calculul Hartree-Fock selfconsistent incluzînd corelația. Valorile calculate ale temperaturilor critice ($T_c(\text{Co}) = (1370 \pm 200)$ K și $T_c(\text{Fe}) = (1100 \pm 150)$ K) concordă cu datele experimentale.

Prange și colab. [164, 165] propun o descriere a feromagnetismului într-un model de bandă ce fluctuează. Aceasta reprezintă o generalizare a teoriei Stoner în care există benzi despicate prin schimb pînă la temperaturi mai ridicate ca T_c . Modelul prezintă o descriere unificată, în care modelul de bandă este corect la temperaturi joase, în vecinătatea temperaturii Curie dominînd fluctuațiile magnetice.

VII.10.3. Modelul Hubbard

Adesea situațiile fizice sînt analizate teoretic utilizînd modele matematice care reprezintă simplificări în descrierea unui fenomen complex. Asernarea modele pot fi extrem de utile dacă aproximația include cele mai importante trăsături fizice ale problemei reale. Hamiltonianul ce descrie o bandă îngustă introdus de Hubbard [166], Kanamori [167] și Gutzwiller [168] reprezintă un astfel de exemplu. Presupunerea simplificatoare făcută în *modelul Hubbard* face imposibilă compararea modelului cu datele experimentale. Totuși previziunile teoretice ale modelului sînt utile pentru înțelegerea comportării magnetice a metalelor de tranziție a oxizilor acestor metale, a tranzițiilor metal-nemetal cît și a tranzițiilor magnetice.

Vom considera cazul ipotetic al unei benzi s înguste, parțial umplute rezultat al contribuției a n_s electroni pe atom. Vom nota funcțiile Bloch ale benzii prin Ψ_k iar energiile corespunzătoare acestora prin ϵ_k . Aceste funcții de undă cît și energiile pot fi calculate folosind un potențial Hartree-Fock, reprezentînd interacția electronilor benzii s cu electronii altor benzi cît și a celor n_s electroni ai benzii considerate. Potențialul Hartree-Fock se presupune independent de spin.

Să notăm prin $a_{k\sigma}$, $a_{k\sigma}^+$, operatorii de anihilare și respectiv creare pentru electronii în starea Bloch $(k\sigma)$, unde $\sigma = \pm 1$. Comportarea electronilor în bandă poate fi descrisă, în mod aproximativ, prin hamiltonianul

$$\mathcal{H} = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{k_1, k_2} \sum_{k'_1, k'_2} \langle k_1 k_2 | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | k'_1 k'_2 \rangle a_{k_1 \sigma_1}^+ a_{k_2 \sigma_2}^+ a_{k'_2 \sigma'_2} a_{k'_1 \sigma'_1} -$$

$$- \sum_{k, k'} \sum_{\sigma} \left\{ 2 \langle k k' | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | k k' \rangle - \langle k k' | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | k' k \rangle \right\} n_k a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma}. \quad (\text{VII.10.74})$$

În relația de mai sus, sumele după $\mathbf{k}$ se iau după primazonă Brillouin.

Primul termen descrie energia în bandă a electronilor. Termenul al doilea, reprezintă energia de interacție a acestora. Ultimul termen al relației (VII. 10.74) scade energia potențială a electronilor în acea parte a câmpului Hartree-Fock provenind de la electronii benzii s , pentru a evita numărarea de două ori a interacțiilor electronilor în bandă. Am notat prin $n_{\mathbf{k}}$ numerele de ocupare ale stărilor în bandă (în aproximația Hartree-Fock). Presupunem că stările cu spin sus și respectiv jos sînt ocupate în mod egal.

Hamiltonianul (VII. 10.74) se transformă introducînd funcții Wannier

$$\Phi(\mathbf{r}) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (\text{VII.10.75})$$

și respectiv

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = N^{-1/2} \sum_i \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_i) \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i), \quad (\text{VII.10.76})$$

unde suma se ia după toate pozițiile atomice $\mathbf{R}_i$. Am notat prin N numărul de atomi.

Introducînd operatorii de creere și anihilare $a_{i\sigma}^+$ și $a_{i\sigma}$ pentru electronul de spin σ și starea $\Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ avem

$$a_{\mathbf{k}\sigma} = N^{-1/2} \sum_i \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_i) a_{i\sigma}; \quad a_{\mathbf{k}\sigma}^+ = N^{-1/2} \sum_i \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_i) a_{i\sigma}^+. \quad (\text{VII.10.77})$$

Folosind relația (VII. 10.77) și notînd $\mathcal{T}_{ij} = N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)]$; $n_{ij} = N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)]$ hamiltonianul (VII.10.74) poate fi scris în forma

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{i,j} \sum_{\sigma} \mathcal{T}_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \sum_{\sigma,\sigma'} \langle ij | \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} | kl \rangle a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma'}^+ a_{l\sigma'} a_{k\sigma} - \\ & - \sum_{i,j,k,l} \sum_{\sigma} \left\{ 2\langle ij | \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} | kl \rangle - \langle ij | \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} | lk \rangle \right\} n_{ji} a_{i\sigma}^+ a_{k\sigma}. \end{aligned} \quad (\text{VII.10.78})$$

Deoarece am admis o bandă de energie îngustă, funcțiile Wannier Φ vor fi asemănătoare cu funcțiile atomice s . În cazul cînd lărgimea benzii este mică, aceste funcții s formează un înveliș atomic ce are raza mică comparativ cu distanțele interatomice. În acest caz din integrala de schimb

$\langle ij | \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} | kl \rangle$ sînt importanți numai termenii de forma

$$2\mathcal{J} = \left\langle ii \left| \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right| ii \right\rangle. \quad (\text{VII.10.79})$$

Înlocuirea relației (VII.10.79) în (VII.10.78) constituie aproximația de bază a modelului. În acest caz avem

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} \sum_{\sigma} \mathcal{T}_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma} + \mathcal{J} \sum_{i,\sigma} n_{i\sigma} n_{i-\sigma} - \mathcal{J} \sum_{i,\sigma} n_{ii} n_{i\sigma}, \quad (\text{VII.10.80})$$

unde $n_{i\sigma} = a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma}$.

În acord cu (VII.10.80) $n_{ii} = N^{-1} \sum_k n_k = \frac{1}{2} n$. Astfel, ultimul termen din (VII.10.80) este o constantă $\left(-\frac{1}{2} \mathcal{J} N n^2\right)$ și ca atare nu vom ține seama de acesta. Deci

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} \sum_{\sigma} \mathcal{T}_{ij} a_{i\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma} + \mathcal{J} \sum_{i,\sigma} n_{i\sigma} n_{i-\sigma}. \quad (\text{VII.10.81})$$

Primul termen al hamiltonianului descrie saltul electronilor între pozițiile rețelei. Al doilea termen în $\mathcal{H}$ reprezintă respingerea coulombiană dintre doi electroni avînd spin opus pe aceeași poziție din rețea. $\mathcal{J}$ reprezintă elementul de matrice al interacției Coulomb ecranate între funcțiile Wannier centrate pe aceeași poziție, iar $\mathcal{T}_{ij}$ sînt integralele de salt care sînt invariante la translații. Hamiltonianul poate fi ușor extins și generalizat la cazul benzii degenerate sau la un sistem cu mai multe benzi [166, 167, 168].

Să urmărim valabilitatea modelului Hubbard cînd îl aplicăm la electronii 3d. Am văzut că cea mai importantă aproximație făcută a constat în neglijarea tuturor termenilor implicînd interacții de schimb cu excepția celor de forma (VII.10.79). Hubbard [166] arată că termenii cei mai importanți neglijăți sînt de forma $\left\langle ij \left| \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right| ij \right\rangle$, unde i și j sînt vecini de ordinul unu. Datorită efectelor de ecranare ale electronilor diferiților atomi de către „gazul” de electroni de conducție, expresia de mai sus o vom înmulți prin $\exp(-\rho_e \mathbf{R})$, unde ρ_e este constanta de ecranare. Astfel, contribuția acestor elemente de matrice se estimează la $\sim 5 \cdot 10^{-19}$ Joule (2–3 eV), care deși este ridicată, poate fi neglijată într-o primă aproximație față de $\left\langle ii \left| \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right| ii \right\rangle \simeq 3 \cdot 10^{-18}$ Joule (~ 20 eV).

Altă aproximație rezultă din presupunerea că interacțiile importante sînt cele dintre electronii 3d, interacțiile cu electronii altor benzi fiind reprezentate prin cîmpul Hartree-Fock. Analiza problemei conduce la sugestia că $\mathcal{J}$ în (VII.10.81) va trebui înlocuit prin o valoare efectivă $\mathcal{J}_{ef} < \mathcal{J}$. Deoarece viteza cu care se mișcă electronii d de la un atom la altul, este mai mică decît viteza tipică a electronului de conducție, acesta se poate corela cu electronii d și să ecranaze cîmpurile lor. Prezența acestei „găuri” de corelație (capitolul VI) va scădea potențialul electrostatic al atomului, fapt echivalent cu reducerea lui $\mathcal{J}$.

Pentru un electron aflat pe o anumită poziție, energia stării fundamentale este întotdeauna negativă. Aceasta este o stare fundamentală exactă în cazul cînd apar salturi ale electronilor ($\mathcal{J} \rightarrow \infty$), fiind astfel exclusă dubla ocupare a stărilor și deci avem o comportare specifică izolatoarelor. Pe de altă parte dacă $\mathcal{J} = 0$, $\mathcal{H}$ poate fi diagonalizat folosind funcții Bloch. Avem astfel o descriere de bandă a sistemului metalic.

Depinzînd de raportul $\frac{\mathcal{T}_{ij}}{\mathcal{J}}$ apar două cazuri limită importante: (a) momente perfect localizate; (b) momente delocalizate. De obicei există o situație intermediară cînd trebuie să luăm în considerare atît trăsături localizate cît și itinerante. Cele două cazuri limită sugerează de asemenea

posibilitatea unei tranziții metal-izolator pe măsura varierii raportului $\mathcal{J}_i/\mathcal{J}$.

Soluții aproximative ale problemei corelațiilor în hamiltonianul (VII.10.80) au fost prezentate de mai mulți autori. Gutzwiller [168] a folosit o metodă variațională, Kanamori [167] a utilizat teoria Brueckner și colab. [169], în timp ce Hubbard [166] a folosit tehnica funcțiilor Green.

Ca rezultat al studiilor efectuate s-au evidențiat un număr de proprietăți ale stărilor proprii ale hamiltonianului (VII.10.81). Mai importantă apare concluzia că în cazul unei singure benzi starea fundamentală este feromagnetică.

Parametrii importanți ai modelului sînt reprezentați de: (a) interacția efectivă Coulomb $\mathcal{J}_{ef}$; (b) lărgimea efectivă a benzii $W_{ef}(\eta(\epsilon_F))$ reprezentînd aproximativ inversul acesteia).

Ținînd seama de corelații, criteriul (VII.10.3) al feromagnetismului va trebui reformulat: *Produsul $\mathcal{J}_{ef}\eta(\epsilon_F)$ trebuie să fie mai mare ca o anumită valoare constantă și aproximativ egală cu unu.*

Se poate arăta că valoarea lui $\mathcal{J}_{ef}$ [167, 127] este

$$\mathcal{J}_{ef}(k_1, k_2) = \frac{\mathcal{J}}{1 + G(k_1, k_2)}, \quad (\text{VII.10.82})$$

unde $G(k_1, k_2)$ este în general de ordinul $1/W$, W fiind lărgimea benzii. În acord cu (VII.10.82) rezultă $\mathcal{J}_{ef} \simeq W$ dacă $\mathcal{J} \gg W$. Prin urmare corelațiile reduc interacția intraatomică la o valoare de ordinul de mărime al lărgimii benzii, dacă interacția coulombiană este mai mare ca lărgimea benzii. Astfel, dacă interacția intraatomică este mare, electronii vor evita să intre în banda aceluiași atom. Creșterea efectivă a energiei corespunde la mărirea interacției efective.

Kanamori a extins această analiză la calculul benzilor triplu deenerate. Utilizînd o expresie a lui G în care s-a omis numărul de undă și indicii de bandă, și introducînd termenul de schimb $\mathcal{J}_S$ și Coulomb între benzi $\mathcal{J}'$, la o poziție, acesta obține

$$\mathcal{J}_{ef} = \frac{1}{3} \left[\frac{\mathcal{J}}{1 + \mathcal{J}G} \right] + \frac{2}{3} \mathcal{J}_{ef}, \quad (\text{VII.10.83})$$

$$\text{unde } \mathcal{J}_{ef} \simeq \frac{\mathcal{J}_S}{(1 + \mathcal{J}'G)^2}.$$

Pătratul în numitorul lui $\mathcal{J}_{ef}$ este o indicație a faptului că $\mathcal{J}_{ef}$ este micșorat în mod proporțional cu probabilitatea de a găsi două „găuri” pe aceeași poziție.

În studiul corelațiilor electron-electron s-au utilizat diferite metode implicînd tehnici ale mai multor corpuri [166–168, 170–177]. Apariția tranziției metal izolator cu creșterea raportului $\mathcal{J}/\mathcal{J}_i$ a fost analizată de Hubbard [166], ulterior un număr mare de lucrări au studiat această problemă [176, 178–180] folosind diferite tehnici de calcul. Modelul Hubbard unidimensional permite rezolvarea exactă a energiei stării fundamentale [181]. Utilizînd formalismul precedent, Takahashi [182], Shiba [183], Ovicinikov [184], Ihle și Lorenz [185] au calculat susceptivitatea magnetică și magnetizarea sistemului unidimensional. Problema feromagnetismului și paramagnetismului folosind modelul Hubbard a

fost de asemenea studiată. În afară de studiile menționate mai sus cititorul poate consulta un număr însemnat de lucrări apărute [186–192]. Interacțiile magnetice între momentele localizate în sensul Hubbard [186] se reduc la expresia cunoscută RKKY în cazul $\mathcal{J}_e$ mic și la rezultatele obținute în modelul Anderson al superschimbului în cazul când lărgimea de bandă este mică (capitolul VIII).

VII.10.4. Unde de spin în sisteme metalice

În paragraful precedent, în analiza modelului Hubbard, am folosit numai excitațiile individuale, omițind aspectele colective ale acestora. În cele ce urmează vom considera excitațiile colective ca o combinație liniară a excitațiilor individuale. O stare excitată o putem obține prin scăderea spinului printr-o unitate, deci

$$|\Psi_{kq}\rangle = a_{k+q\downarrow}^+ a_{k\uparrow} |\Psi_{\text{fundamental}}\rangle \quad (\text{VII.10.84})$$

are ca soluție

$$|\Psi_q\rangle = \sum \alpha_k |\Psi_{kq}\rangle. \quad (\text{VII.10.85})$$

Să considerăm ecuația de mișcare a operatorului $\mathcal{N}_{kq}^+$

$$\mathcal{N}_{kq}^+ = a_{k+q\downarrow}^+ a_{k\uparrow}, \quad (\text{VII.10.86})$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \mathcal{N}_{kq}^+ = [\mathcal{H}, \mathcal{N}_{kq}^+] = (\epsilon_{k+q} - \epsilon_k) \mathcal{N}_{kq}^+ - \quad (\text{VII.10.87})$$

$$- \frac{\mathcal{J}}{N} \sum_{k',q'} a_{k+q\downarrow}^+ a_{k-q'\uparrow} a_{k'+q'\downarrow}^+ a_{k'\downarrow} + \frac{\mathcal{J}}{N} \sum_{k',q'} a_{k'+q'\uparrow}^+ a_{k'\uparrow} a_{k+q-q'\downarrow} a_{k'\downarrow}.$$

Într-o primă aproximație vom păstra numai termenii în care apar operatorii $n_{k\sigma}$, pe aceștia înlocuindu-i prin valorile lor medii $\langle n_{k\sigma} \rangle$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \mathcal{N}_{kq}^+ = \left[\left(\epsilon_{k+q} + \frac{\mathcal{J}}{N} \sum_{k'} \langle n_{k'\uparrow} \rangle \right) - \left(\epsilon_k + \frac{\mathcal{J}}{N} \sum_{k'} \langle n_{k'\downarrow} \rangle \right) \right] \mathcal{N}_{kq}^+ + (\langle n_{k+q\downarrow} \rangle - \langle n_{k\uparrow} \rangle) \frac{\mathcal{J}}{N} \sum_{k'} \mathcal{N}_{k'q}^+. \quad (\text{VII.10.88})$$

Notînd energia electronilor în aproximația Hartree-Fock prin ϵ_k^{HF} , avem

$$\epsilon_{k\downarrow}^{\text{HF}} = \epsilon_k + \frac{\mathcal{J}}{N} \sum_{k'} \langle n_{k'\uparrow} \rangle. \quad (\text{VII.10.89})$$

Vom căuta operatorul de forma

$$\mathcal{N}^+(q) = \sum_k \alpha_k \mathcal{N}_{kq}^+ \quad (\text{VII.10.90})$$

și care trebuie să verifice relația

$$[\mathcal{H}, \mathcal{N}^+(q)] = \epsilon \mathcal{N}^+(q). \quad (\text{VII.10.91})$$

Ținând seama de relațiile (VII.10.90) și (VII.10.91) vom avea

$$\sum_k \alpha_k [\epsilon^{\text{HF}} - (\epsilon_{k+q\downarrow}^{\text{HF}} - \epsilon_{k\uparrow})] N_{kq}^+ = \frac{\mathcal{J}}{N} \sum_{k,k'} (\langle n_{k+q\downarrow} \rangle - \langle n_{k\uparrow} \rangle) \alpha_k \mathcal{N}_{k'q}^+. \quad (\text{VII.10.92})$$

Prin identificarea coeficienților avem

$$\alpha_k [\epsilon^{\text{HF}} - (\epsilon_{k+q\downarrow}^{\text{HF}} - \epsilon_{k\uparrow})] = \frac{\mathcal{J}}{N} \sum_{k'} (\langle n_{k'+q\downarrow} \rangle - \langle n_{k'\uparrow} \rangle) \alpha_{k'}. \quad (\text{VII.10.93})$$

Partea dreaptă a ecuației este o constantă. Astfel avem

$$\frac{\mathcal{J}}{N} \sum_{k'} [\langle n_{k'+q\downarrow} \rangle - \langle n_{k'\uparrow} \rangle] \alpha_{k'} = A. \quad (\text{VII.10.94})$$

Prin urmare

$$\alpha_k = \frac{A}{\epsilon - (\epsilon_{k+q\downarrow}^{\text{HF}} - \epsilon_{k\uparrow})}. \quad (\text{VII.10.95})$$

Obținem în acest caz următoarea ecuație cu valori proprii

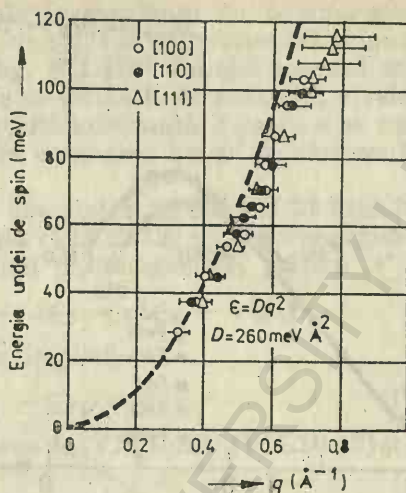
$$\frac{\mathcal{J}}{N} \sum_k \frac{\langle n_{k+q\downarrow} \rangle - \langle n_{k\uparrow} \rangle}{\epsilon^{\text{HF}} - (\epsilon_{k+q\downarrow}^{\text{HF}} - \epsilon_{k\uparrow}^{\text{HF}})} = 1. \quad (\text{VII.10.96})$$

Valorile proprii $\epsilon_i^{\text{HF}}(q) = \epsilon_{k+q\downarrow}^{\text{HF}} - \epsilon_{k\uparrow}^{\text{HF}}$ ale relației (VII.10.96) sînt limitate de energiile $\epsilon_{\text{min}}^{\text{HF}}(q)$ și $\epsilon_{\text{max}}^{\text{HF}}(q)$. În cazul cînd sînt m valori ale energiilor de excitație individuale $\epsilon_i^{\text{HF}}(q)$, vom avea $m-1$ soluții apropiate de valorile $\epsilon_i^{\text{HF}}(q)$ (în limita N deci m mare). Acestea reprezintă *excitațiile individuale* care pot fi considerate ca stări de împrăștiere gaură-particulă. Ultima soluție are energia mai mică ca $\epsilon_{\text{min}}^{\text{HF}}(q)$. Aceasta poate fi bine separată de pseudo-continuu excitațiilor individuale și reprezintă o *excitație colectivă, undă de spin (magnon)* care este o stare legată a găurii $\uparrow$ și a particulei $\downarrow$. În acest caz suma din relația (VII.10.96) poate fi înlocuită printr-o integrală. În relația astfel modificată energia magnonului este dată pentru $q \rightarrow 0$, $\epsilon \rightarrow 0$. Se poate arăta ușor că pentru valori q mici avem $\epsilon(q)^{\text{HF}} \simeq Dq^2$. O asemenea relație a fost verificată experimental. Pentru exemplificare redăm în figura VII.26 dispersia undei de spin pentru aliajul Fe + 4% at Si [193].

Hertz și Edwards [194] încearcă să umple „golul” între teoria cuplajului slab (Stoner) și puternic (Hubbard) ale feromagnetismului itinerant luînd în considerare aproximația fazelor aleatoare. Aceștia consideră că procesele de interacție electron-magnon oferă o bază pentru înțelege-

rea efectelor mari ale teoriei mai multor corpuri în feromagneți itineranți. Cerințele de invarianță rotațională conduc la corecții importante la funcția vertex electron-magnon. Rezultatul îl constituie o teorie self-consistentă a cuplajului intermediar ce poate fi aplicată la nichel.

Fig. VII. 26. — Relația de dispersie a unei de spin pentru aliajul Fe + 4% Si. Pentru valori q mici se observă că $\epsilon = Dq^2$ ($1\text{meV} = 1,6 \cdot 10^{-22}$ Joule).



VII.10.5. Rezultatele experimentale. Curba Slater-Pauling

Metalele feromagnetice din grupa de tranziție $3d$ pot avea structura cubică cu volum centrat (Fe) cubică cu fețe centrate (Ni) cit și hexagonal compactă sau cubică cu fețe centrate (Co). Proprietățile magnetice ale soluțiilor solide ale acestor metale atât între ele cit și cu elemente vecine în tabloul periodic, au fost studiate relativ intens [195]. Dependența de concentrația electronică a momentului magnetic în sistemele $A_x B_{1-x}$ (unde A și B sînt elemente de tranziție $3d$), prezintă o anumită regularitate și este cunoscută sub numele de curba Slater-Pauling [196, 197]. Redăm în figura VII.27 o variantă mai recentă a acesteia, utilizînd datele colectate de Orangle și Hallan [198].

Într-un model de bandă rigidă, fără a lua în considerare și alte date experimentale, comportarea observată în fig. VII. 27b poate fi justificată considerînd „umplerea” benzilor d prin electronii exteriori, consecință a procesului de aliere. Presupunînd subbanda ce corespunde spinilor majoritari plină, prin introducerea în metalul $3d$ a unei concentrații c de „impurități” cu o valență ce diferă prin Δz de aceea a metalului gazdă, benzile electronilor avînd spini minoritari vor fi umplute prin $c\Delta z$ electroni pe atom. Această descriere poate justifica panta de 45° a dreptei din figura VII.27b. Pe de altă parte rezultatele din figura VII.27a pot fi asociate cu modificări atât în benzile de spini majoritari cit și minoritari. „Umplerea” treptată a benzilor implică deviații mari de la neutralitatea de sarcină în pozițiile atomice. În același timp modelul de bandă rigidă nu poate justifica alte date experimentale. Prin difracție de neutroni, se constată de exemplu că fierul și nichelul au momente magnetice apropiate de valorile observate în metalele pure [199] și deci e necesar a lua în considerare alte justificări în interpretarea curbei Slater-Pauling.

Un alt model, ce caută să explice comportarea reliefată în figura VII.27, este sugerat de Friedel [200]. Modelul consideră că momentul magnetic al metalului gazdă M_G este constant, iar cel al „impurității” este dat de

$$M_{\text{imp}} = M_G - \Delta z \mu_B.$$

(VII.10.97)

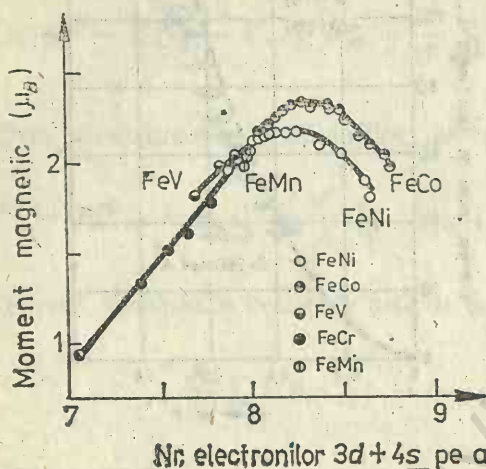
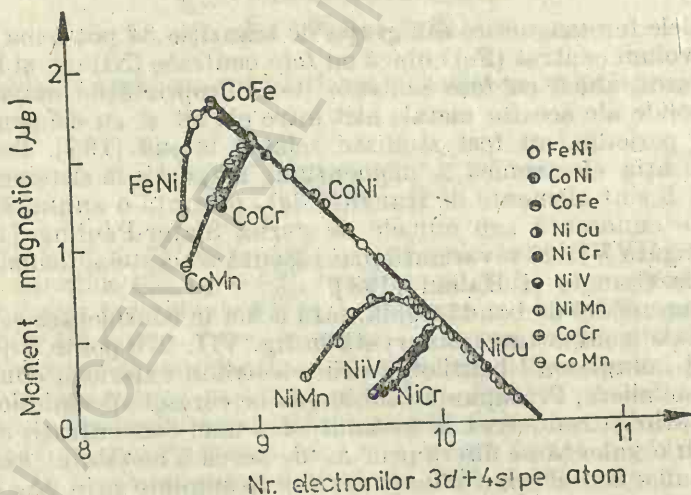


Fig. VII. 27. — Momentul magnetic pe mol funcție de numărul mediu de electroni ($3d + 4s$): (a) — pentru aliaje Fe—Ni cu structura cfc și alte aliaje binare avind aceeași structură; (b) — pentru aliaje Fe—Ni și alte aliaje binare avind structura cfc.



(b)

În această situație se menține neutralitatea sarcinii, iar pozițiile păstrează neschimbate valorile momentelor. Momentul mediu asociat unui mol $\langle M \rangle = M_G - \Delta z \mu_B$ reproduce panta de 45° observată la aliajele cfc. Atomii de Cr, Mn și V au valori Δz mult diferite față de Co și Ni. Friedel sugerează că aceasta face ca nivelele d legate ale spinilor paraleli la magnetizarea metalului gazdă să fie „împinse” peste nivelul Fermi. „Pierde-

rea" a 5 stări cu spini majoritari, ocupate și respectiv „cîștigul” a 5 electroni avînd direcția de spin opuse acestora, cere ca

$$\langle M \rangle = M_G - (\Delta_z + 10)c\mu_B. \quad (\text{VII.10.98})$$

Relația (VII.10.98) este în concordanță cu comportarea aliajelor de Ni cu Mn, V și Cr, comportare descrisă experimental prin ramificațiile observate la curba principală (fig. VII.27b). Friedel notează că dacă acest model ar fi consistent cu studiile de difracție de neutroni, nivelele d legate trebuie să aibă o extensie a spațială însemnată. Pentru a se menține neutralitatea de sarcină se consideră ecranarea benzii de electroni a matricii gazdă.

Să analizăm comportarea descrisă în figura VII.27 utilizînd modelul Stoner [201]. În acord cu relația (VII.10.12) variația energiei stării feromagnetice, față de energia stării paramagnetice, pentru $N = 1$ este

$$\Delta E = \Delta E_K + \Delta E_s = v\Delta E_K - v^2 \mathcal{J}_{ef} \quad (\text{VII.10.99})$$

Cerința energiei minime implică

$$\epsilon_{F\uparrow} - \epsilon_{F\downarrow} = 2v\mathcal{J}_{ef} \quad (\text{VII.10.100})$$

Pe de altă parte ținînd seama de (VII.10.43), (VII.10.42) și (VII.10.41) avem

$$v_{\uparrow} = v_{\downarrow} = v = \int_{\epsilon_{F\downarrow}}^{\epsilon_{F\uparrow}} \eta(\epsilon) d\epsilon = \int_{\epsilon_{F\downarrow}}^{\epsilon_{F0}} \eta(\epsilon) d\epsilon. \quad (\text{VII.10.101})$$

Relațiile (VII.10.100) și (VII.10.101) pot fi rezolvate în mod self-consistent, în cazul cînd se cunoaște curba de densitate a stărilor în starea paramagnetică. Asano și Yamashita [201] rezolvă aceste ecuații folosînd un model hibrid al legăturilor tari și unde plane ortogonale [202]. Se presupune că electronii deplasează energia de schimb prin $-\mathcal{V}_o$ în poziția cu spin similar și prin $+\mathcal{V}_o$ în poziția avînd spin opus. În acest caz polarizarea de spin v se poate evalua funcție de $\mathcal{V}_o$ și numărul n_c de electroni ($3d + 4s$). Dacă presupunem că interacția de schimb efectivă este $\mathcal{J}_{ef}$, atunci

$$\mathcal{V}_o = \mathcal{J}_{ef} v(\mathcal{V}_o, \frac{1}{2}n_c). \quad (\text{VII.10.102})$$

Nu vom insista asupra detaliilor acestei analize. Rezultatele obținute sînt prezentate în figura VII.28. În calcule s-au folosit benzile de energie ale Ni, Co și Fe, în vecinătatea fiecărui metal de tranziție. Densitatea

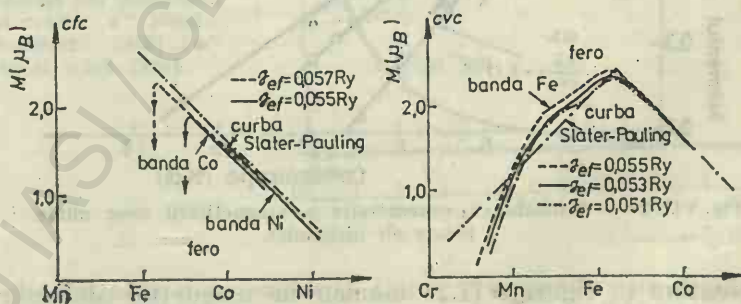


Fig. VII.28. — Valorile calculate ale momentelor magnetice (pe mol) al aliajelor metalelor de tranziție 3d: (a) — structura cfc; (b) — structura cvc.

de stări a metalelor de tranziție are un vîrf ascuțit la vîrfurile benzilor [203]. Acest vîrf există în forma îngustă numai între Co și Ni. Dacă valoarea lui $\mathcal{J}_{ef}$ este potrivit aleasă, condiția $\mathcal{J}_{ef}\eta(\epsilon_c) > 1$ este satisfăcută numai între Co și Ni. Astfel starea paramagnetică devine stabilă față de starea feromagnetică infinitesimală, cînd numărul electronilor de valență scade comparativ cu Co ($n_c = 9,0$). Situația este diferită în cazul stării feromagnetice avînd un moment magnetic finit. „Vîrfurile” ascuțite la capătul benzilor d a spinilor majoritari, în starea feromagnetică, este ocupat complet, astfel că energia este mai joasă decît în starea paramagnetică, pînă cînd n_c scade sub o valoare critică n_c^* . La n_c^* energia stării paramagnetice este egală cu cea a stării feromagnetice și magnetizarea spontană dispare brusc. Metalele cfc prezintă o scădere rapidă a magnetizării spontane la $n_c^* = 8,5$ (fig. VII. 27b). În cazul aliajelor cvc (fig. VII.28a) valoarea $\mathcal{J}_{ef} = 0,051$ Ry corespunde la un moment magnetic de $2,2 \mu_B$ pentru Fe (cvc). Analizînd figura VII.28 se observă că acest calcul reproduce trăsăturile esențiale ale curbei Slater-Pauling, deci considerarea benzilor de energie reale justifică datele experimentale, folosind numai un parametru ajustabil $\mathcal{J}_{ef}$, aproape constant atît în aliajele cvc cît și cfc.

Nu se poate da, în cadrul acestei discuții, un răspuns la măsura în care $\mathcal{J}_{ef}$ este constant, deoarece problema corelațiilor în metalele de tranziție nu e bine cunoscută. Totuși, în metalele de tranziție acestea reduc mult energia de interacție și probabil că $5\mathcal{J}_{ef}$ nu depășește ca valoare lărgimea benzii d [167]. Se obține o valoare constantă $\mathcal{J}_{ef}$ numai cînd se utilizează benzi de energie selfconsistente pentru fiecare metal de tranziție. Dacă folosim un model de bandă rigidă pentru toate metalele de tranziție valoarea lui $\mathcal{J}_{ef}$ consistentă cu momentul magnetic determinat experimental nu mai este constantă, deoarece lărgimile benzilor diferă.

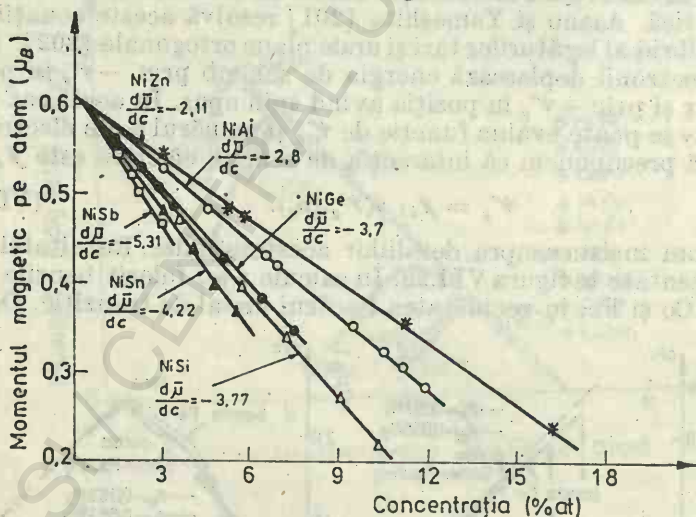


Fig. VII. 29. — Variația cu concentrația a magnetizării unor aliaje binare ale nichelului.

Prezentăm în figura VII.29 momentele magnetice ale unor aliaje ale nichelului funcție de compoziție [204—206]. Se constată că momentul magnetic mediu al nichelului scade proporțional cu concentrația electronică a matricei gazdă. Acest fapt a fost observat și în cazul matricilor

binare [207, 208]. La prima vedere am fi tentați a justifica aceste date prin umplerea treptată a benzii 3d a nichelului prin electronii de conducție ai metalului diamagnetic. Un număr însemnat de date experimentale, ca difracție de neutroni, fotoemisie, efect Mössbauer, RMN, nu confirmă însă acest model [207, 208].

În prezentarea altor modele ale feromagnetismului, vom urmări măsura în care un model sau altul explică adecvat un ansamblu de date privitor la comportarea magnetică a unor sisteme. Pentru o trecere în revistă a datelor experimentale legate de comportarea magnetică ale metalelor și aliajelor de tranziție 3d recomandăm lucrarea lui Bozorth [195].

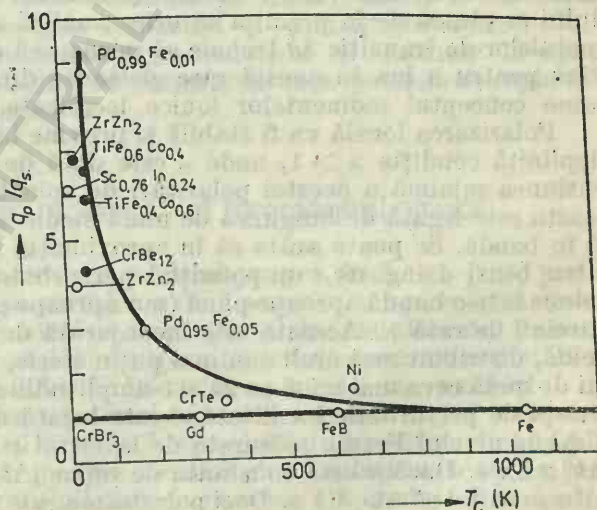
VII.11. Modele ce descriu atât trăsături de bandă cât și localizate

VII.11.1. Probleme generale

Pentru început să rezumăm unele din trăsăturile modelului de bandă și respectiv localizat, direcții principale după care s-au dezvoltat teoriile magnetismului metalelor și aliajelor.

Modelul Heisenberg explică satisfăcător existența undelor de spin, legea de variație în $T^{3/2}$ a magnetizării, fiind în acord și cu măsurătorile de difracție de neutroni asupra Fe, Co, Ni și aliajelor acestora [209, 210]. Totuși acest model nu poate justifica unele date experimentale și anume: (1) valoarea fracționară (în μ_B) a momentelor magnetice la saturație; (2) nu descrie proprietățile magnetice ale unor metale și aliaje, ca de exemplu cromul [211], unde nu apar momente localizate deasupra temperaturii Néel, T_N ; (3) nu explică diferența între valorile momentelor magnetice pe

Fig. VII.30. — Raportul q_p/q_s între numărul de spini dedus din constanta Curie și respectiv din măsurători la saturație. „o” Rhodes și Wohlfarth [212], „•” Swartz și colab [213].



atom determinate din constanta Curie și respectiv din măsurătorile la saturație. Prezentăm astfel, ca exemplu în figura VII.30 raportul q_p/q_s între numărul de purtători magnetici dedus din constanta Curie și din măsurători la saturație [212–214] funcție de temperatura Curie, pentru

unele aliaje tipice. Acest raport reflectă o măsură a localizării. În cazul Fe, Co sau Ni raportul q_p/q_s este de 1,05; 1,34 și respectiv 1,46 gradul de itineranță crescînd în această ordine; (4) fenomene de transport, în particular puterea termoelectrică și efectul Hall în cîmpuri intense, magnetorezistența [215, 216], căldura specifică electronică [217] sugerează existența unui grad de itineranță a electronilor d .

Modelul de bandă justifică numărul fracționar de magnetoni Bohr pe atom, presupunînd că magnetismul metalelor de tranziție este condiționat de existența unui înveliș $3d$ incomplet, ai cărui electroni nu sînt localizați. Modelul prezice apariția feromagnetismului în cazul metalelor sau aliajelor ce au o densitate ridicată a stărilor la nivelul Fermi. Deficiența principală a acestui model constă în faptul că analizează proprietățile magnetice, considerînd o medie pe atom, neglijînd astfel descrierea locală a fenomenului și în particular, nu ia în considerare prezența unor „momente localizate” în metale și aliaje.

S-au dezvoltat unele modele ce țin seama atît de prezicerile modelului localizat cît și respectiv a celui de bandă. Aceste modele hibride păstrează într-o anumită proporție (ce diferă de model) trăsături reprezentative al celor două descrieri de bază. În cele ce urmează ne propunem să descriem trei modele din această grupă. Vom discuta modelul ce consideră momente localizate în model de bandă [126, 218, 219]. Prezentăm apoi modelul Zener modificat în analiza făcută de Bartel [220] cît și modelul propus de Stearns [221, 222].

VII.11.2. Momente localizate în model de bandă

Modelul este introdus de Friedel și colab. [126]. Ulterior este extins și clarificat de Friedel [218], Lederer și Blandin [219]. În abordarea modelului se pleacă de la premisa că orice analiză a comportării magnetice a metalelor de tranziție $3d$ trebuie să pornească de la modelul de bandă, extins pentru a lua în considerare elemente din modelul Heisenberg și a nume conceptul momentelor ionice localizate.

Polarizarea locală va fi stabilă și provine în mod spontan dacă este îndeplinită condiția $\kappa > 1$, unde κ este dată de relația (VII.10.13). Dimensiunea minimă a acestei polarizări de spin locale nu este arbitrară. Aceasta este legată de lungimea de undă medie a electronilor (sau găurilor) în bandă. Se poate arăta că în aproximația legăturilor tari, valabilă pentru benzi d înguste, un potențial perturbator localizat pe un atom produce într-o bandă aproape plină (sau aproape goală) o deplasare locală a sarcinii de rază λ . Aceasta este înconjurată de un exces sau deficit de sarcină, distribuit mai mult sau mai puțin sferic, corespunzător unei lungimi de undă ceva mai mică ca 2λ și o amplitudine care descrește rapid cu distanța de perturbație localizată. λ este legată de numărul de undă mediu Δk la nivelul Fermi, măsurată de la vîrf și respectiv fundul benzii $\lambda/|\Delta k| \simeq 3\pi/4$. Dacă a este constanta de rețea $|\Delta k|$ nu poate fi mai mare decît π/a astfel că $\lambda \geq 3/4 a$. Deci polarizarea este localizată într-o regiune avînd cel puțin dimensiunea atomică.

Dacă spinii se polarizează în mod spontan, momentele localizate ale atomilor vecini la un atom dat, tind să se alinieze fero- sau antiferomagnetic, depinzînd de semnul polarizării produse pe aceștia de către momentul atomului central. Cuplajul magnetic va fi aproximativ proporțio-

nal cu polarizarea indusă. Aranjamentul feromagnetic este stabil dacă $\kappa > 1$ și $\lambda > d$, unde d este distanța interatomică. Valorile estimate pentru λ/d sînt 2,5 pentru Ni, 1,5 pentru Co și $\approx 1,0$ la Fe. Deoarece Ni și Co au o bandă d aproape plină, dublu degenerată la vîrf, trebuie să aibă valori foarte mici a parametrului Δk și astfel trebuie să fie puternic feromagnetice. Valoarea obținută pentru fier cfc ($\lambda \approx d$) este oarecum nesigură și apare ca un caz limită.

Să considerăm că cele două subbenzi d (corespunzător spinilor $\uparrow$ și $\downarrow$) se află în stare paramagnetică. Variația de energie de la această stare la cea magnetică este dată de [219]

$$\Delta E = [\Phi(0) - \mathcal{U}] \sum_i S_i^2 + \sum_{i \neq j} \Phi(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) S_i S_j, \quad (\text{VII.11.1})$$

cu

$$\Phi(\mathbf{R}) = \frac{v}{(2\pi)^3} \int_{\text{Zona Brillouin}} \frac{F(\mathbf{q})}{\exp(i\mathbf{q}\mathbf{R})} d^3q; \quad F(\mathbf{q}) = \frac{2v}{(2\pi)^3} \int_{\epsilon(\mathbf{k}) < \epsilon_F} \frac{d^3k}{\epsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \epsilon(\mathbf{k})}, \quad (\text{VII.11.2})$$

unde am notat prin v volumul atomic iar $\Phi(0) = \langle 1/F(\mathbf{q}) \rangle$.

Starea nemagnetică este nestabilă dacă $\mathcal{U}F(\mathbf{q}) > 1$. Această condiție reprezintă o generalizare a criteriului Stoner (VII.10.12). Într-adevăr, pentru $q = 0$, $F(\mathbf{q}) \rightarrow \eta(\epsilon_F)$.

Primul termen din relația (VII.11.1) reprezintă energia de formare a momentelor localizate. Semnul acestuia este determinat de $[\Phi(0) - \mathcal{U}]$. Al doilea termen reprezintă energia de interacție între momentele magnetice. În modelul de bandă criteriul feromagnetismului este *) $\mathcal{J}\eta(\epsilon_F) > 1$. Aceasta pare condiția necesară pentru feromagnetism. Lederer și Blandin [219] sugerează că această cerință reprezintă numai condiția pentru formarea momentelor localizate pe fiecare atom, și nu condiția pentru feromagnetism, aceasta implicînd și contribuția termenului al doilea din (VII.1.1). Interacțiile între momente se datoresc în special electronilor d și au un caracter oscilatoriu, acestea putîndu-se cupla feromagnetic sau antiferomagnetic.

VII.11.3. Modelul Zener modificat al feromagnetismului

Herring [224] a sugerat că modelul propus de Zener [225] pentru feromagnetism în oxizi ai metalelor de tranziție ce au valența mixtă, poate fi folosit în a descrie feromagnetismul în metalele de tranziție. Acest model aplicat la metalele de tranziție a fost denumit model Zener modificat (MZM) [226, 220]. Trăsăturile esențiale ale modelului sînt redată considerînd o rețea de atomi ai metalului, unii avînd κ electroni d iar alții $(\kappa + 1)$ electroni d , unde d reprezintă un înveliș parțial umplut. Cei κ electroni d în fiecare poziție atomică sînt cuplați în acord cu legea Hund pentru a avea multiplicitatea maximă a spinului. Numărul de electroni poate fi cuprins între $1 \leq \kappa \leq 4$, sau pentru învelișuri pline mai mult de jumătate $5 \leq \kappa \leq 8$, în ultimul caz găurile d fiind tratate similar cu electronii. Astfel, modelul este valabil dacă avem mai mult de

*) În acord cu Wohlfarth, valorile calculate pentru apariția feromagnetismului, bazate pe densitatea de stări experimentale, conduce la $\mathcal{J}\eta(\epsilon_F) = 1,23$ pentru nichel și 1,11 pentru fier [223].

un electron d (sau gaură d) pe atom. Electronul în plus (electron Zener) este itinerant „sărind” de la o poziție la alta și cuplează la spinul localizat S în acord cu legea Hund, conducând la una din stările cu $S + 1/2$ sau $S - 1/2$ (depinzind de orientarea relativă a celor doi spini). Anderson și Hasegawa [227] au calculat energia de interacție pentru un sistem de doi atomi „împărțind” un singur electron itinerant și au conchis că în acest caz întotdeauna este favorizat feromagnetismul. Energia de interacție depinde însă de densitatea electronilor Zener, starea antiferomagnetice în solid poate fi de asemenea stabilă [226] funcție de această densitate.

Electronii itineranți sînt descriși prin hamiltonianul Hubbard, aceștia interacționînd cu spinul localizat (cuplaj Hund) printr-un cuplaj de forma $-\mathcal{J}S\sigma$, unde σ este operatorul spinului electronului. Electronii itineranți sînt analizați în spiritul modelului Stoner, adică în limita interacțiilor slabe.

Analiza teoretică plecînd de la hamiltonianul Zener modificat [109, 226, 228, 231] evidențiază că modelul descrie bine unele rezultate experimentale [233, 234] ce nu pot fi analizate în modelul de bandă [232].

VII.11.4. Modelul Stearns

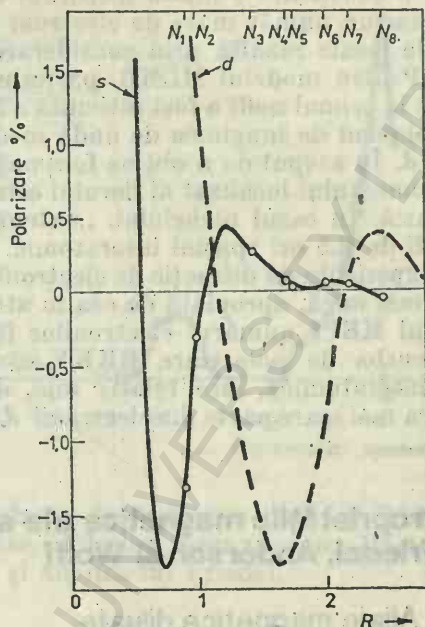
Stearns [221] propune un model pentru a explica feromagnetismul în Fe, Co și Ni, presupunînd că acesta este rezultatul cuplajului indirect al electronilor localizați avînd un caracter predominant d printr-un număr mic de electroni d itineranți. Modelul ce are la bază un număr de date experimentale [135, 210, 235–237, 221] sugerează că aproximativ 5% din electronii d sînt itineranți și 95% sînt în benzi energetice suficient de înguste, pentru ca aceștia să poată fi considerați localizați.

Calcululele efectuate au arătat că interacțiile directe între momentele magnetice localizate ale fierului sînt mici [238] și acestea nu pot justifica temperatura Curie ridicată a acestuia. Ca atare este de presupus că interacțiile între momentele localizate au loc prin intermediul electronilor itineranți. Să vedem care din electroni ($4s$ sau $3d$) contribuie în principal la interacțiile de schimb. Polarizarea electronilor $4s$ a fost studiată, prin analiza valorilor cîmpurilor hiperfine după aliere [239] (fig. VII.31). Polarizarea integrată netă a electronilor $4s$ în fierul pur este între (5–8)%. Totuși polarizarea la vecinii de ordinul unu și doi este negativă (opusă deci momentului fierului) și deci ar tinde să alinieze momentele fierului în mod antiferomagnetic, presupunere ce nu se confirmă experimental. În consecință trebuie să admitem că mecanismul responsabil pentru feromagnetism se datorește interacției de schimb indirecte a electronilor $3d$ localizați prin o mică fracțiune de electroni $3d$ itineranți.

Presupunînd că polarizarea electronilor d este similară cu a electronilor s , la distanțe mai mari comparativ cu vecini în ordinul unu, N_1 , Stearns estimează limita superioară pentru fracția electronilor d itineranți. Dacă aceștia contribuie la ordonarea feromagnetică atunci primul nod în curbă de polarizare (fig. VII.31) trebuie să fie situat la o distanță mai mare ca cea pînă la vecini în ordinul doi, N_2 în fier. Astfel curba de polarizare a electronilor d (linia întreruptă) este deplasată față de polarizare a electronilor s . Deoarece primul nod apare la $2k_F R \approx 4,8$, în cazul fierului aceasta cere $k_F^2 \leq 0,4 \cdot 2\pi/a$, unde a este constanta rețelei. În cazul

electronilor $4s$ avem o valoare $k_F^s \approx 0,6 \, 2\pi/a$. O altă estimare a caracterului localizat al electronilor d a fost realizată, comparînd dependența de concentrație a magnetizării medii și a cîmpului hiperfin mediu în cazul aliajelor fierului cu aluminiiu sau siliciu [221]. Rezultatele sugerează că doar o fracțiune de aproximativ 5% din electronii d sînt itineranți.

Fig. VII. 31. — Dependența polarizării electronilor $4s$ în fier, de distanță (linie plină). Curba întreruptă indică polarizarea electronilor $3d$ itineranți. Prin N_i s-au notat polarizarea corespunzătoare vecinilor de ordinul i .



Calculul structurii de bandă și a suprafeței Fermi a fierului [240] confirmă acest rezultat. Se constată o bună concordanță între valorile k_F pentru electronii d itineranți rezultați din măsurătorile de Hass-van Alphen și cele estimate din curba de polarizare (fig. VII.31). Un rezultat interesant al acestor studii îl constituie faptul că fierul pare situat la limita feromagnetismului (vezi paragraful VII.11.2). Dacă valorile lui k_F pentru electronii d itineranți ar fi ușor mai mari, acesta ar deveni anti-feromagnetic.

Spectrul undelor de spin în fier determinat experimental [241, 242, 231] poate fi explicat bine utilizînd acest model.

Problema măsurii în care momentele magnetice ale fierului sînt localizate sau prezintă un caracter itinerant a fost studiată și de Schurer și colab. [243] adaptînd modelul Vonsovski-Zener luînd în considerare electronii d atît cu caracter localizat cît și itinerant și incluzînd dependența de temperatură a magnetizării. Ideea de bază a modelului o constituie faptul că modificări în forma curbelor de magnetizare hiperfină la, sau lîngă o impuritate, sînt legate de modificări în interacțiunile de schimb, și astfel de modificări ale temperaturii Curie. Rezultatele analizei sînt în acord cu supozițiile lui Stearns.

★

Să discutăm comparativ trăsăturile modelului „Momente localizate” în model de bandă (MLMB) și respectiv modelul „Electroni $3d$ parțial itineranți” (MEPI) [2]. Diferența de bază între aceste modele constă

în faptul că MLMB presupune că toți electronii $3d$ sînt itineranți, momentul magnetic „localizat” fiind obținut printr-o „umplere” locală a sarcinii electronice avînd o anumită direcție de spin, compensată electrostatic printr-o repulsie egală a electronilor avînd spin opus. Aceasta conduce la o polarizare oscilatorie de tip RKKY. Condiția pentru obținerea acestor momente o constituie o înaltă densitate de stări la nivelul Fermi, fiind deci necesar un număr mare de electroni d itineranți. În modelul MEPI momentele locale rezultă prin considerarea legăturilor tari pentru electronii d . Pentru modelul MLMB, porțiunea centrală a curbei de polarizare (pînă la primul nod) a fost estimată a avea cel puțin dimensiunea atomică, depinzînd de lungimea de undă medie a electronilor (sau găurilor) în banda d . În scopul de a obține feromagnetism extensia porțiunii centrale a momentului localizat al fierului este egală aproximativ cu distanța interatomică. În cazul nichelului, „extensia” funcțiilor de undă se estimează a fi de 2,5 ori spațiul interatomic. Distribuția momentului localizat prin experiențe de difracție de electroni [237] arată că extensia acestuia este mai mică, apropiată de cea în atomul liber, în acord cu MEPI. În modelul MEPI numărul electronilor itineranți ce conduce la primul nod în curba de polarizare RKKY situat la o distanță mai mare ca distanța interatomică, este relativ mic, de 0,4 electroni în bandă, atestînd că cea mai mare parte din electronii d prezintă un caracter localizat.

VII.12. Proprietățile magnetice ale aliajelor diluate: modelele Friedel, Anderson și Wolff

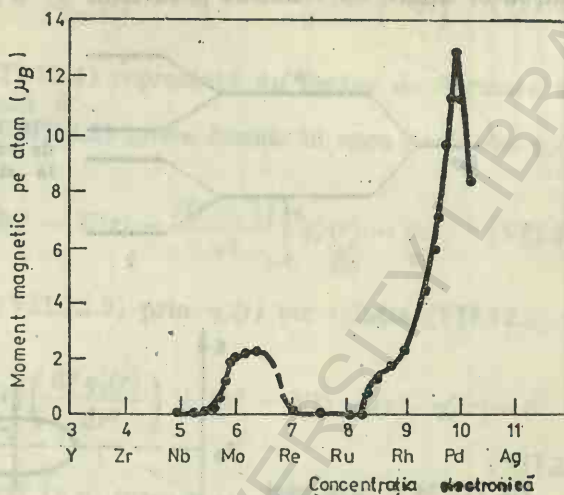
VII. 12.1. Aliaje magnetice diluate

Definim un *aliaj magnetic diluat*, un aliaj în care s-au introdus un număr mic de atomi magnetici. Deseori, pentru a desemna acești atomi se folosește termenul de *impuritate magnetică*. Matricea metalică gazdă, frecvent, este constituită din atomi nemagnetici. Proprietățile magnetice ale acestor aliaje prezintă o diversitate de forme, atribuite interacțiilor între momentele magnetice ale impurităților și electronii de conducție ai matricii. Pentru început nu vom considera interacțiile între impuritățile magnetice, deși acestea devin importante odată cu scăderea temperaturii. Modelul pe care îl luăm în considerare va consta deci dintr-un singur tip de impuritate magnetică introdusă în „gazul de electroni” de conducție (considerați ca liberi) al matricii. Aliajele magnetice diluate permit studiul parametrilor de interacție între electronii d și electronii de conducție s , preliminarînd comportarea magnetică a metalelor și aliajelor concentrate.

Studiile experimentale evidențiază că momentele magnetice ale impurităților depind de matricea metalică în care acestea sînt introduse. De exemplu Clogston și colab. [244] au studiat comportarea magnetică a soluțiilor solide conținînd 1% Fe introdus în unele elemente și aliaje din grupa $4d$. Rezultatele acestor măsurători sînt prezentate în figura VII.32. Contribuția magnetică a fierului depinde de matricea metalică gazdă. Se constată prezența a două maxime, unul la începutul seriei, în vecinătatea Mo și apoi lîngă Rh și Pd, separate prin regiuni în care atomii de fier nu au moment magnetic.

Modelele destul de generale în explicarea comportării magnetice a aliajelor diluate au fost elaborate de Friedel, Anderson și Wolff. Analiza fenomenologică a lui Friedel [245] permite înțelegerea prezenței sau absenței momentului localizat pe anumite impurități de tranziție în matricei

Fig. VII. 32. — Momentul magnetic pe atom de fier introdus în soluții solide ale metalelor din grupa 4d ($c = 1\%$ at Fe)



metalice. Aceste idei au fost reluate de Anderson [246] și Wolff [247], modelele matematice dezvoltate, folosind aproximația Hartree-Fock, conduc la aceleași concluzii ca și analiza lui Friedel.

VII.12.2. Modelul Friedel

A. Conceptul de nivel legat virtual

Conceptul de *nivel legat virtual* este un caz particular al fenomenului de rezonanță ce apare când sînt puse în prezență două sisteme de frecvențe proprii apropiate (în mecanica clasică), sau de energii apropiate (în mecanica cuantică). Pentru cazul particular al aliajelor diluate ale metalelor de tranziție 3d în matrice metalice normale, vom avea stări d ce prin dizolvare, sînt puse în prezența stărilor electronilor de conducție ale matricei. Ambele tipuri de stări au energii comparabile. Ca urmare a efectului de rezonanță, starea d și starea de conducție k , ce au aceeași energie, se combină liniar rezultînd stările αd și βk de energii ușor diferite (fig. VII.33). Aceste noi stări energetice vor rezona cu stările k' , k'' avînd aceleași energii, rezultînd astfel stări de forma $\alpha' d \pm \beta' k \pm \gamma' k'$ ce au energiile ușor diferite față de cele precedente. Ca urmare a fenomenului de rezonanță a stărilor d cu cele ale electronilor de conducție, nu vom mai avea o stare legată, ci un pachet de unde centrat pe atomul elementului de tranziție, extins în spațiul energiilor în vecinătatea lui ϵ_0 și în spațiul real în jurul atomului (fig. VII.34). Însușind excesul de sarcină egal cu al stării legate, de la care s-a plecat (fig. VII.34). Vorbim în acest caz de un *nivel legat virtual* [245, 248].

B. Ecranarea sarcinii introdusă de impuritate

Să considerăm sistemul de electroni, considerați liberi ai metalului; în prezența unui potențial perturbator $V(r)$ de simetrie sferică. Potențialul perturbator apare ca rezultat a sarcinii z_e a atomului de impuritate.

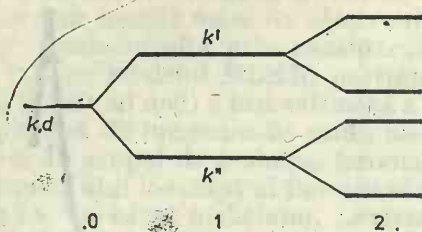
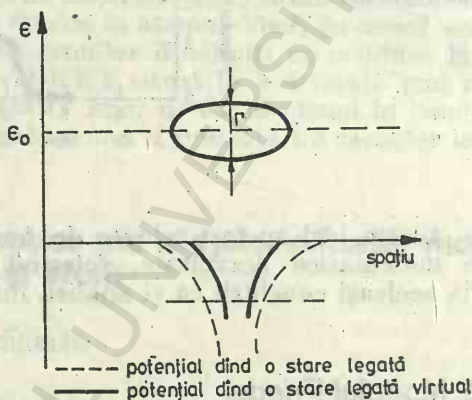


Fig. VII. 33. — Fenomene de rezonanță ce dau naștere la starea legată virtual.

Fig. VII. 34. — Nivel legat virtual în coordonate spațiu-energie.



Excesul de sarcină astfel introdus trebuie să fie ecranat de către electronii de conducție.

Ne propunem să urmărim distribuția spațială a sarcinii de ecranare, neglijând potențialul periodic al rețelei. În acord cu rezultatele obținute din teoria ciocnirilor [249], vom determina forma unei staționare de împrăștiere ψ . Ținând seama de simetria sferică considerată, direcția vectorului de undă incident k este o axă avînd simetria de rotație. Vom dezvolta deci $\psi(r, \theta)$, în serie de polinoame Legendre

$$\psi(r, \theta) = \sum_{\ell} \frac{\varphi(r)}{r} P_{\ell}(\cos \theta), \quad (\text{VII.12.1})$$

unde $P_{\ell}(\cos \theta)$ este un polinom Legendre, iar $\varphi(r)$ este o soluție a ecuației radiale

$$\frac{d^2 \varphi_{\ell}(r)}{dr^2} + \left[k^2 - U(r) - \frac{\ell(\ell + 1)}{r^2} \right] \varphi_{\ell}(r) = 0, \quad (\text{VII.12.2})$$

unde

$$U(r) = \frac{2m_e}{\hbar^2} V(r) \quad \text{iar} \quad k^2 = \frac{2m_e}{\hbar^2} \epsilon. \quad (\text{VII.12.3})$$

Dacă

$$r \rightarrow 0 \quad \varphi_\ell(r) \rightarrow 0,$$

$$r \rightarrow \infty \quad \varphi_\ell(r) = \left(\frac{1}{2\pi R} \right)^{1/2} \sin \left(kr - \frac{1}{2} \ell \pi + \delta_\ell \right) \quad (\text{VII.12.4})$$

coeficientul în relația (VII.12.4) reprezintă un factor de normare a lui $\varphi_\ell(r)/r$ într-o sferă de rază R .

Vom scrie relația (VII.12.2) într-o formă în care $k \rightarrow k'$ iar $\varphi_\ell(r) \rightarrow \varphi'_\ell(r)$

$$\frac{d^2 \varphi'_\ell(r)}{dr^2} + \left[k'^2 - U(r) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] \varphi'_\ell(r) = 0. \quad (\text{VII.12.5})$$

Înmulțind ecuația (VII.12.2) prin $\varphi'_\ell(r)$ iar relația (VII.12.5) prin $\varphi_\ell(r)$ și scăzând avem

$$\varphi'_\ell(r) \left(\frac{d^2 \varphi_\ell(r)}{dr^2} \right) - \varphi_\ell(r) \left(\frac{d^2 \varphi'_\ell(r)}{dr^2} \right) + (k^2 - k'^2) \varphi_\ell(r) \cdot \varphi'_\ell(r) = 0. \quad (\text{VII.12.6})$$

Integrând relația (VII.12.6) între 0 și r avem

$$\left| \varphi'_\ell(r) \frac{d\varphi_\ell(r)}{dr} - \varphi_\ell(r) \frac{d\varphi'_\ell(r)}{dr} \right|_0^r + (k^2 - k'^2) \int_0^r \varphi_\ell(r) \varphi'_\ell(r) dr = 0. \quad (\text{VII.12.7})$$

Înlocuim $k' = k + dk$; $\varphi'_\ell(r) = \varphi_\ell(r) + (d\varphi_\ell(r)/dk)dk$ și ținând seama că $\varphi_\ell(0) = 0$, neglijând infiniții mici de ordinul doi, rezultă

$$\frac{d\varphi_\ell(r)}{dk} \cdot \frac{d\varphi_\ell(r)}{dr} - \varphi_\ell(r) \left(\frac{d^2 \varphi_\ell(r)}{dr dk} \right) = 2k \int_0^r \varphi_\ell^2(r) dr. \quad (\text{VII.12.8})$$

Pentru valori mari ale lui r , vom folosi pentru $\varphi_\ell(r)$ forma asimptotică dată de relația (VII.12.4). În acest caz

$$\int_0^R \varphi_\ell^2(r) dr = \frac{1}{2\pi R} \int_0^R \sin^2 \left[kr + \delta_\ell(\epsilon) - \frac{1}{2} \ell \pi \right] dr, \quad (\text{VII.12.9})$$

sau

$$\int_0^R \varphi_\ell^2(r) dr = \frac{1}{4\pi R} \left[R + \frac{d\delta_\ell}{dk} - \frac{1}{2k} \sin 2 \left(kR + \delta_\ell - \frac{1}{2} \ell \pi \right) \right]. \quad (\text{VII.12.10})$$

Notăm prin φ_ℓ^0 , funcția de undă în absența potențialului perturbator. Astfel

$$\int_0^R (\varphi_\ell^0(r))^2 dr = \frac{1}{4\pi R} \left[R - \frac{1}{2k} \sin 2 \left(kR - \frac{1}{2} \ell \pi \right) \right]. \quad (\text{VII.12.11})$$

Densitatea de sarcină $\Delta\eta(r)$ a electronilor avînd vectorul de undă situat între k și $(k + dk)$, în interiorul sferei de rază R poate fi calculată din relațiile (VII.12.10) și (VII.12.11)

$$4\pi \int_0^R [\varphi_\ell^2(r) - \varphi_\ell^{02}(r)] = \frac{1}{R} \left[\frac{d\delta_\ell}{dk} - \frac{1}{k} \sin \delta_\ell \cos(2kR + \delta_\ell - \ell\pi) \right]. \quad (\text{VII.12.12})$$

Densitatea de stări avînd momentul cinetic ℓ , pe unitatea de numere de undă în interiorul sferei de rază R mare, considerînd cele două orientări ale spinului este $2R(2\ell + 1)/\pi$. Pentru o valoare fixă m_ℓ și ℓ , în regiunea asimptotică, valorile k permise sînt multipli ai lui $\Delta k = \pi/R$. Avem R/π soluții radiale diferite pe unitatea de număr de undă k . Deci

$$\int_0^R 4\pi r^2 \eta(r) dr = \frac{2}{\pi} \sum_\ell (2\ell + 1) \int_0^{k_F} \left[\frac{d\delta_\ell}{dk} - \frac{1}{k} \sin \delta_\ell \cos(2kR + \delta_\ell - \ell\pi) \right] dk. \quad (\text{VII.12.13})$$

Excesul de sarcină nucleară z_e trebuie să fie ecranat de o sarcină echivalentă. Integrînd primul termen al relației (VII.12.13) avem

$$z = \frac{2}{\pi} \sum_\ell (2\ell + 1) \delta_\ell(\epsilon_F). \quad (\text{VII.12.14})$$

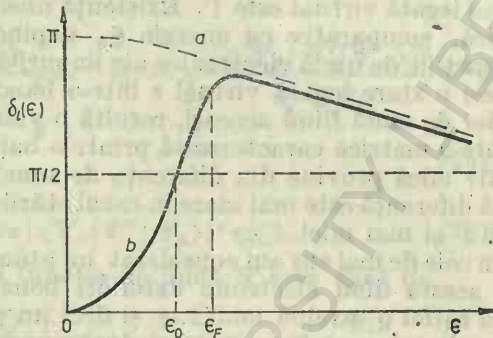
Relația (VII.12.14) este cunoscută sub denumirea de *regula sumei a lui Friedel*. Această relație evidențiază că excesul de sarcină introdus în rețea trebuie să fie astfel ecranat încît deplasările de fază rezultate prin ecranarea potențialului să satisfacă relația (VII.12.14). Sarcina în exces în rețea este ecranată de acei electroni, a căror energie implică o valoare $d\delta_\ell(\epsilon)/d\epsilon$ maximă. Deplasarea de fază se poate schimba de la o valoare aproape nulă, la o valoare apropiată de π cînd energiile variază de la o valoare mică la una mai mare comparativ cu energia ce face $d\delta_\ell(\epsilon)/d\epsilon$ maxim. Fenomenul corespunde unei *rezonanțe*, ecranarea făcîndu-se prin electroni a căror energii sînt apropiate de cea de rezonanță. Defazajul $\delta_\ell(\epsilon)$ este nul în cazul rețelei neperturbate ($V = 0$) și respectiv π în cazul cînd avem o stare legată. Dacă potențialul V nu este destul de puternic pentru a accepta o stare legată, apare o variație bruscă a lui $\delta_\ell(\epsilon)$. Astfel $\delta_\ell(\epsilon)$ care este zero pentru energii mici, trece brusc la o valoare apropiată de π pentru o anumită energie ϵ_0 (fig. VII.35). Prin linia punctată a s-a indicat defazajul în cazul unui nivel legat. Energia ϵ_0 se măsoară față de fundul benzii de conducție. Ținînd seama de forma lui $\delta_\ell(\epsilon)$ redată în figura VII.35 se vede că $\eta_\ell(\epsilon)$ este puternic localizată în jurul energiei ϵ_0 , într-un interval de energie Γ (fig. VII.34). Friedel a arătat că Γ crește puternic pe măsură ce ℓ se micșorează. Astfel, nu are nici un sens să vorbim de stări legate virtual s ($\ell = 0$) sau p ($\ell = 1$), lărgimea Γ a acestora fiind mare comparată cu ϵ_0 . Din contră în cazul impurităților $3d$ într-un metal normal se poate admite că

$$\Gamma \simeq \epsilon_0/3. \quad (\text{VII.12.15})$$

Al doilea termen din (VII.12.13) reprezintă o contribuție oscilatorie la densitatea de sarcină. Pentru a determina forma asimptotică a termenului oscilatoriu în (VII.12.13) vom considera integrala

$$I = \int_0^{k_F} G(k) \cos(2kR) dk, \quad (\text{VII.12.16})$$

Fig. VII. 35. — Defaza-
jele $\delta_\ell(\epsilon)$ pentru un gaz
de electroni liberi: (a) —
nivel ℓ legat; (b) — nivel
 ℓ legat virtual.



unde $G(k)$ variază puțin cu k . Integrând prin părți, avem

$$I = \frac{G(k_F)}{2R} \sin(2k_F R) - \frac{1}{2R} \int_0^{k_F} \frac{dG(k)}{dk} \sin(2kR) dk, \quad (\text{VII.12.17})$$

Integrând prin părți al doilea termen vom obține o expresie proporțională cu R^{-2} cît și termeni de ordin mai înalt. Pentru valori R mari vom reține numai primul termen, astfel că relația (VII.12.13) devine

$$\Delta N = \int_0^R 4\pi r^2 \eta(r) dr = \frac{2}{\pi} \sum_{\ell} (2\ell + 1) [\delta_\ell(\epsilon_F) - (2k_F R)^{-1} \sin \delta_\ell(\epsilon_F) \sin(2k_F R + \delta_\ell - \ell\pi)]. \quad (\text{VII.12.18})$$

Relația de mai sus ne dă numărul de particule ΔN deplasate de potențial în sfera de rază R . Pentru R mare, se poate neglija termenul al doilea (VII.12.18) și obținem regula sumei a lui Friedel. Termenul al doilea din relația (VII.12.18) dă naștere la o densitate de sarcină locală, oscilantă

$$\Delta \eta(R) = \frac{1}{4\pi R^2} \frac{\partial(\Delta N)}{\partial R} = -\frac{1}{2\pi^2 R^3} \sum_{\ell} (2\ell + 1) \sin \delta_\ell \cos(2k_F R + \delta_\ell - \ell\pi). \quad (\text{VII.12.19})$$

Pentru a calcula $\Delta \eta(R)$ pentru valori mici a lui R , Jena și Geldart [250] au utilizat trei tipuri de modele ce descriu împrăștierea de către ionul impuritate. Rezultatele evidențiază că forma asimptotică (VII.12.19) nu descrie corect polarizarea sarcinii produsă de ionul magnetic, în apropiere de acesta.

Să considerăm o valoare R particulară și să presupunem că deplasarea de fază δ_ℓ prezintă o rezonanță la ϵ_0 . Dacă energia Fermi ϵ_F este

mult mai mică decât ϵ_0 , $\delta_\epsilon(\epsilon)$ va fi mică și deci și perturbarea gazului electronic. În cazul cînd $\epsilon_F = \epsilon_0$, $\delta_\epsilon(\epsilon_F)$ va fi apropiată de $\pi/2$, deci perturbarea este mare. Dacă $\epsilon_F > \epsilon_0$, deplasarea de fază va fi apropiată de π și deci numărul de stări sub ϵ_F va crește prin aproximativ $2(2\ell + 1)$, prin introducerea impurității. Perturbarea produsă la distanță mare, este mică, $\delta_\epsilon(\epsilon_F)$ scăzînd. Avem deci starea legată virtual, localizată spațial în jurul impurității, energiile acesteia fiind apropiate de ϵ_0 iar lărgimea nivelului legată virtual este Γ . Existența unei stări legate virtual de lărgime mică, comparativ cu energia ϵ_0 depinde de diferența de simetrie între funcțiile de undă electronice ale impurității și matricii. Se poate concepe deci o stare legată virtual s într-o bandă de conducție s . Simetria funcțiilor de undă fiind aceeași, rezultă o valoare Γ mare. În cazul stărilor d într-o matrice caracterizată printr-o bandă de conducție s , lărgimea Γ relativ mică provine din diferența de simetrie între funcțiile de undă. Această diferență este mai mare în cazul stărilor f și deci în acest caz avem lărgimi Γ și mai mici.

În cele de mai sus am considerat un atom de impuritate izolat într-un metal, acesta dînd electronii exteriori benzii de conducție a matricii. Rezultă astfel o sarcină ionică ze și deci un potențial perturbator atractiv. Rezultatele pot fi regăsite și dacă considerăm o altă situație fizică [251]. Vom admite că impuritatea păstrează caracterul atomic, funcțiile de undă ale acesteia rămîn localizate. Să introducem o interacție $\mathcal{V}'$ între electronii localizați și electronii de conducție. În prima etapă neglijăm interacția $\mathcal{V}'$, între electronul localizat d și electronii de conducție. Vom avea

$$\mathcal{H}_0 |\Psi_a\rangle = \epsilon_a |\Psi_a\rangle, \quad (\text{VII.12.20})$$

$$\mathcal{H}_0 |\Psi_k\rangle = \epsilon_k |\Psi_k\rangle; \quad \langle \Psi_k | \Psi_k \rangle = \delta(k - k'), \quad (\text{VII.12.21})$$

unde $\mathcal{H}_0$ reprezintă hamiltonianul sistemului neperturbat, Ψ_a și Ψ_k funcția de undă a stării d localizate și respectiv a unui electron liber. ϵ_a și ϵ_k reprezintă energiile corespunzătoare celor două stări. Introducînd acum potențialul de interacție $\mathcal{V}'$, avem

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V}' \quad (\text{VII.12.22})$$

Funcția de undă electronică Ψ are forma

$$|\Psi\rangle = C |\Psi_a\rangle + \int a_k |\Psi_k\rangle d^3k, \quad (\text{VII.12.23})$$

astfel că

$$\mathcal{H} |\Psi\rangle = \epsilon |\Psi\rangle. \quad (\text{VII.12.24})$$

Se obține astfel sistemul de ecuații:

$$C(\epsilon - \epsilon_a) = \int a_k \langle \Psi_a | \mathcal{V}' | \Psi_k \rangle d^3k, \quad (\text{VII.12.25})$$

$$a_k(\epsilon - \epsilon_k) = C \langle \Psi_k | \mathcal{V}' | \Psi_a \rangle,$$

unde am presupus $\langle \Psi_a | \mathcal{V}' | \Psi_a \rangle = 0$ și $\langle \Psi_k | \mathcal{V}' | \Psi_k \rangle$ neglijabil.

Introducând noțiunea de lărgime a stării energetice date (respectiv considerarea unei soluții în planul complex) expresia a_k se poate scrie

$$a_k = \delta(k - k_d) + C \frac{\langle \Psi_k | \mathcal{V}' | \Psi_d \rangle}{\epsilon - \epsilon_k + i\lambda}, \quad (\text{VII.12.26})$$

unde k_d reprezintă vectorul de undă corespunzând energiei ϵ_d și λ o constantă. Am notat prin C

$$C = \frac{\langle \Psi_d | \mathcal{V}' | \Psi_k \rangle}{\epsilon - \epsilon_d - \epsilon_r + i \frac{\Gamma}{2}} : \quad \epsilon_r = \int \frac{|\langle \Psi_d | \mathcal{V}' | \Psi_k \rangle|^2}{\epsilon - \epsilon_k} d^3 k, \quad (\text{VII.12.27})$$

cu

$$\Gamma = 2\pi |\langle \Psi_d | \mathcal{V}' | \Psi_k \rangle|^2 \eta(\epsilon). \quad (\text{VII.12.28})$$

Proporția de stări d în funcția de undă Ψ este dată de

$$|C|^2 = \frac{|\langle \Psi_d | \mathcal{V}' | \Psi_k \rangle|^2}{(\epsilon - \epsilon_d - \epsilon_r)^2 + \Gamma^2/4} = \frac{1}{\pi \eta(\epsilon)} \frac{\Gamma/2}{(\epsilon - \epsilon_d - \epsilon_r)^2 + \Gamma^2/4}. \quad (\text{VII.12.29})$$

Rezultă deci că nivelul ϵ_d localizat este deplasat în energie prin ϵ_r , iar funcția de distribuție a acestuia are o formă lorentziană de lărgime Γ . Avem și în acest caz nivelul legat virtual considerat.

Se poate arăta că cele două descrieri sînt identice. Pentru electroni d , vom admite că numai defazajele corespunzătoare la $\ell = 2$ sînt diferite de zero. Astfel, în acord cu relația (VII.12.14) avem

$$z = \frac{10}{\pi} \delta_2(\epsilon_F). \quad (\text{VII.12.30})$$

În descrierea a doua avem

$$z = 2(2\ell + 1) \int_0^{\epsilon_F} |C|^2 d^3 k = \frac{10}{\pi} \int_0^{\epsilon_F} \frac{\Gamma/2}{(\epsilon - \epsilon_d - \epsilon_r)^2 + \Gamma^2/4} d\epsilon, \quad (\text{VII.12.31})$$

unde factorul $2(2\ell + 1) = 10$ ține cont de degenerarea stării ℓ .

Friedel [248] evidențiază că la energii ϵ joase, derivata $d\delta_\ell/d\epsilon$, deci suplimentul $d[\eta(\epsilon)]$ al densității de stări introduse de nivelul legat virtual, variază ca o lorentziană în vecinătatea lui ϵ_0

$$d\eta(\epsilon) \propto \operatorname{tg} \delta_\ell = \frac{d\delta_\ell}{d\epsilon} \simeq \frac{\Gamma/2}{(\epsilon - \epsilon_d - \epsilon_r)^2 + \Gamma^2/4}. \quad (\text{VII.12.32})$$

Înlocuind expresia (VII.12.32) în (VII.12.31) pentru $\ell = 2$ rezultă relația (VII.12.30)

$$z = \frac{10}{\pi} \int_0^{\epsilon_F} d\delta_2(\epsilon) = \frac{10}{\pi} \delta_2(\epsilon_F).$$

C. Condiția pentru apariția unui moment localizat

Condiția de despicare a nivelului legat virtual se obține utilizând același raționament ca și Stoner [252] (fig. VII.36). Să plecăm de la un

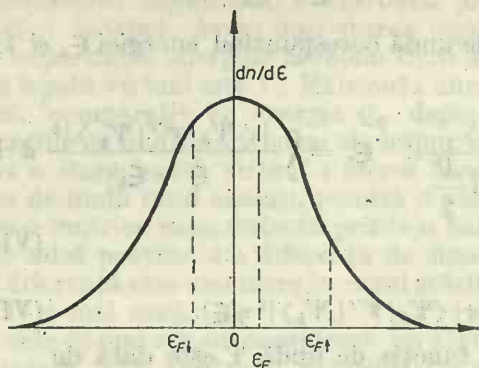


Fig. VII. 36. — Condiția de decuplare a stării legate virtual.

nivel legat virtual pe care spinii corespunzători celor două direcții îl populează în mod egal. O despicare infinitesimală va conduce la trecerea a $\delta n(\delta z)$ electroni din starea cu spin $\uparrow$ în starea cu spin $\downarrow$. Câștigul total de energie cinetică este:

$$\delta \epsilon_c = \left(\frac{d\epsilon}{dn} \frac{dn}{dn} \right) \delta n \approx \frac{d\epsilon}{dn} (\delta n)^2. \quad (\text{VII.13.33})$$

Pe de altă parte modificarea în energia de schimb este

$$\delta \epsilon_s = -\Delta \epsilon'_s (\delta n)^2 \quad (\text{VII.12.34})$$

unde ϵ'_s reprezintă energia de schimb, respectiv diferența de energie ce există între spinii electronici paraleli și respectiv antiparaleli cu o direcție dată. Acesta depinde de tipul impurității considerate și este de ordinul lui $1,6 \cdot 10^{-19}$ Joule (1 eV). Despicarea este stabilă, în cazul cînd variația totală de energie este mai mică ca zero, $\delta \epsilon_c + \delta \epsilon_s < 0$ deci

$$\Delta \epsilon'_s \left(\frac{dn}{d\epsilon} \right) > 1. \quad (\text{VII.12.35})$$

Utilizînd expresiile (VII.12.32) și (VII.12.14), în această ultimă relație, omițînd factorul 2 pentru a considera numai o direcție de spin, avem

$$\frac{dn(\epsilon)}{d\epsilon} = \frac{2\ell + 1}{\pi} \frac{d}{d\epsilon} (\delta z(\epsilon)) = \frac{2\ell + 1}{\pi} \frac{\Gamma/2}{(\epsilon - \epsilon_a - \epsilon_r)^2 + \Gamma^2/4} \quad (\text{VII.12.36})$$

Comparînd relația (VII.12.36) cu (VII.12.32) se constată că $dn(\epsilon)/d\epsilon$ reprezintă densitatea de stări d de energie ϵ , pentru o direcție de

spin, considerînd degenerarea orbitală (factorul $2\ell + 1$). Să notăm $\eta_d^a(\epsilon) = dn(\epsilon)/d\epsilon$. În acest caz condiția (VII.12.35) devine [253]

$$\Delta\epsilon'_d \eta_d^a(\epsilon) > 1. \quad (\text{VII.12.37})$$

Dacă starea legată virtual nedecuplată se află aproape de nivelul Fermi ϵ_F a metalului gazdă, despicarea de spin poate să „împingă” starea cu spin $\uparrow$ deasupra nivelului Fermi. Astfel, dacă e îndeplinită condiția (VII.12.37) stările cu spin $\uparrow$ și respectiv $\downarrow$ sînt inegal populate și în consecință va apare un moment magnetic localizat al impurității.

D. Comparație cu datele experimentale

Să analizăm pentru început condiția pentru apariție a unui moment localizat la impuritățile metalelor de tranziție $3d$, introduse în matrice normale. Admițînd că starea legată virtual este apropiată de nivelul Fermi al metalului gazdă avem

$$\eta_d^a(\epsilon_F) \simeq n/\Gamma, \quad (\text{VII.12.38})$$

unde n reprezintă numărul de electroni sau găuri în nivelul d iar Γ lărgimea stării legate virtual. Pe de altă parte în acord cu relația (VII.12.15) rezultă $\Gamma \simeq \Gamma_0/3 \simeq \epsilon_F/3$. Astfel condiția pentru apariția momentului localizat este

$$n\Delta\epsilon'_d > \epsilon_F/3 \quad (\text{VII.12.39})$$

Cu ajutorul relației (VII.12.39) se poate întocmi un tablou care prezice, pentru diferite matrice, metalice care din atomii de tranziție vor prezenta o despicare a spinului, conducînd deci la apariția unui moment magnetic permanent (fig. VII.37). Zona de despicare prezisă de model [248] este reprezentată prin porțiunea punctată, sistemele pentru care se observă experimental un moment magnetic sînt notate prin (+). Concordanța cu datele experimentale este satisfăcătoare.

O dovadă experimentală privind existența stărilor legate virtual poate fi obținută și din studiul rezistivității. Ca urmare a excesului de sarcină introdus de impuritate apare o redistribuire a electronilor în jurul acesteia. Se poate arăta [245, 254] că rezistivitatea electrică reziduală, deci acea parte a rezistivității la $T = 0$ K, ca urmare a prezenței impurității are forma

$$\rho_i = \frac{8m_e c \epsilon_0}{ne^2 \eta(\epsilon_F)} \sum_{\ell} \ell \sin^2 [\delta_{\ell}(\epsilon_F) - \delta_{\ell-1}(\epsilon_F)], \quad (\text{VII.12.40})$$

unde c este concentrația de impurități.

Să luăm ca exemplu aliajele metalelor de tranziție $3d$ (T) în aluminiiu, unde nu ne așteptăm să apară un moment magnetic localizat. În această situație există (în acord cu modelul) o singură stare legată virtual degenerată în spin. În cazul cînd T variază de la Ti la Ni (fig. VII.38) energia acestei stări crește, trecînd prin nivelul Fermi aproximativ în mijlocul seriei (în jurul Cr sau Mn). Această trecere prin nivelul Fermi se manifestă printr-un maxim al rezistivității reziduale. Comportarea observată

experimental este în concordanță cu modelul teoretic. [Pentru $\ell = 2$ și respectiv un singur defazaj δ_2 , (neglijând deci δ_0 și δ_1), ρ_i va prezenta un singur maxim, deoarece

$$\rho_i^{\text{Al}} \approx \frac{8m_e c \varepsilon_0}{n e^2 \eta(\epsilon_F)} \sin^2 \delta_2(\epsilon_F). \quad (\text{VII.12.41})$$

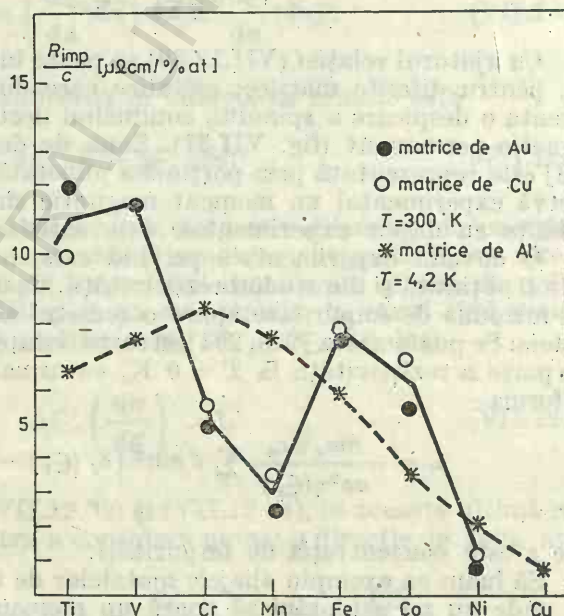
	$\epsilon_F(\text{eV})$ ($\times 10^{-2}$ Joule)	4,2	5,5	5,5	7	7,5	9,5	13
		PdH	Au	Ag	Cu	Mg	Zn	Al
2	Sc							
3	Ti							—
4	V							—
5	Cr							—
4	Mn							—
3	Fe							—
2	Co							—
1	Ni	—	—	—	—	—	—	—

Fig. VII. 37. — Prezicerile modelului Friedel privind apariția momentului magnetic pe impuritate și rezultatele măsurătorilor experimentale.

Să considerăm o matrice de cupru (aur). În acest caz apare un moment localizat și deci starea legată virtual este despăcată. Defazajele corespunzătoare $\delta_{2\uparrow}(\epsilon_F)$ și $\delta_{2\downarrow}(\epsilon_F)$ sînt diferite, rezistivitatea reziduală are deci forma

$$\rho_i^{\text{Cu}} \approx \frac{4m_e c \varepsilon_0}{n e^2 \eta(\epsilon_F)} [\sin^2 \delta_{2\uparrow}(\epsilon_F) + \sin^2 \delta_{2\downarrow}(\epsilon_F)]. \quad (\text{VII.12.42})$$

Fig. VII. 38. — Rezistivitatea reziduală pentru impurități 3d în matrice de aluminiu și respectiv de cupru și aur.



Rezistivitatea reziduală a aliajelor elementelor de tranziție în matricea de cupru (aur) va trebui să aibă două maxime corespunzătoare trecerii celor două stări virtual legate prin nivelul Fermi al matricei. O asemenea comportare se observă experimental (fig. VII.38).

Wolff [247] a analizat problema impurităților în matrice metalice într-un model matematic apropiat de descrierea Friedel. El justifică rezultatele din figura VII.32, considerînd o problemă de împrăștiere, în care electronii de conducție ai elementelor $4d$ sînt împrăștiați de potențialul introdus de un atom de fier ca impuritate. Nivelul virtual se manifestă printr-un maxim în secțiunea de împrăștiere al electronului de conducție pe impuritate, la o anumită energie a electronului incident. Se arată (utilizînd aproximația Hartree-Fock) că dacă nivelul virtual este suficient de ascuțit și apropiat de nivelul Fermi, atomul de fier va dezvolta un potențial de schimb care va polariza electronii în imediata lui vecinătate.

Să considerăm un atom de impuritate introdus într-un cristal perfect. Potențialul perturbator produs de acesta va împrăștiia undele Bloch. În analiza matematică a problemei impurității în rețea se fac două presupuneri [255]: (a) funcțiile de undă sînt funcții Wannier într-o singură bandă, neglijîndu-se astfel elementele de matrice între benzi a potențialului $\mathcal{V}$ introdus de impuritate; (b) elementele de matrice ale lui $\mathcal{V}$ în bandă sînt diagonale, legînd cîte două funcții Wannier localizate pe impuritate.

Soluția exactă Ψ a ecuației de undă a rețelei perturbate este [256]

$$\Psi = \Psi_{k,\gamma} + \frac{1}{\epsilon - \mathcal{H}_0 + i\delta} \mathcal{V} \Psi \quad (\text{VII.12.43})$$

în limita $s \rightarrow 0$. Am notat prin $\Psi_{k,\gamma}$ unda Bloch incidentă de vector de undă k în banda γ , avînd energia $\epsilon_\gamma(k)$ iar prin $\mathcal{H}_0$ hamiltonianul unui electron a problemei neperturbate, incluzînd cîmpul Hartree-Fock.

În acord cu punctul (b), dacă $\mathcal{V}$ nu cuplează stările diferitelor benzi și $W_\gamma(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i)$ este funcția Wannier pentru banda γ centrată în poziția $\mathbf{R}_i$, avem

$$\langle W_\gamma(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i) | \mathcal{V} | W_\gamma(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) \rangle = \mathcal{V}_{\gamma\gamma} \delta_{\mathbf{R}_i\mathbf{R}_j} \delta(\mathbf{R}_i-\mathbf{R}_0) \delta(\mathbf{R}_j-\mathbf{R}_0), \quad (\text{VII.12.44})$$

unde $\mathbf{R}_0$ reprezintă vectorul de poziție al impurității. Relația $W_\gamma(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}_i) \Psi_{k,\gamma}(\mathbf{r})$ leagă funcția Wannier a benzii γ cu funcțiile Bloch $\Psi_{k,\gamma}(\mathbf{r})$. Presupunem că Ψ se dezvoltă în o serie de funcții Wannier ale unei benzi

$$\Psi = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{i}} U(\mathbf{R}_i) W_\gamma(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i). \quad (\text{VII.12.45})$$

Relația (VII.12.43) o putem scrie

$$\Psi = \Psi_{k,\gamma} + \sum_{\mathbf{k}}' \Psi_{k',\gamma} U(\mathbf{R}_0) \exp(-i\mathbf{k}'\mathbf{R}_0) N^{-1/2} \frac{\mathcal{V}_{\gamma\gamma}}{\epsilon - \epsilon_{k',\gamma} + i\delta}, \quad (\text{VII.12.46})$$

sau în acord cu expresia (VII.12.45)

$$U(\mathbf{R}_i) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_i) + \sum_{\mathbf{k}}' \frac{\exp[i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i-\mathbf{R}_0)]}{\epsilon - \epsilon_{k',\gamma} + i\delta} \mathcal{V}_{\gamma\gamma} U(\mathbf{R}_0). \quad (\text{VII.12.47})$$

Pentru $R_i = R_0$

$$U(R_0) = \frac{\exp(ik R_0)}{1 - \mathcal{V}_{\gamma\gamma} \sum_k (\epsilon - \epsilon_{k\gamma} + i\delta)^{-1}}, \quad (\text{VII.12.48})$$

respectiv

$$U(R_0) = \frac{\exp(ik R_0)}{1 - \mathcal{V}_{\gamma\gamma} F_{\gamma}(\epsilon) + i\pi \mathcal{V}_{\gamma\gamma} \eta_{\gamma}(\epsilon)}, \quad (\text{VII.12.49})$$

unde $F_{\gamma}(\epsilon)$ este partea principală a integralei $\int \frac{\eta_{\gamma}(\epsilon)}{\epsilon - \epsilon_{k\gamma}} d\epsilon$.

Wolff evidențiază că expresia $[1 - \mathcal{V}_{\gamma\gamma} F_{\gamma}(\epsilon)] = 0$ are două rădăcini, cea care prezintă interes fiind ϵ_0 corespunzătoare la o valoare negativă a derivatei $F'_{\gamma}(\epsilon)$. Pot apare următoarele cazuri:

a) ϵ_0 este situat în afara benzii considerate. În această situație $\eta_{\gamma}(\epsilon) \rightarrow 0$ și $U_{\gamma}(R_0) \rightarrow \infty$ dacă $\epsilon \rightarrow \epsilon_0$. Cazul a fost studiat de Koster și Slater[255]. Faptul că $U_{\gamma}(R_0) \rightarrow \infty$ dacă $\epsilon \rightarrow \epsilon_0$ implică o valoare finită a lui $\dot{U}_{\gamma}$; nu există astfel o undă incidentă. Apare o stare legată pe atomul de impuritate corespunzătoare energiei ϵ_0 .

b) ϵ_0 este situat în cadrul benzii considerate. În acest caz $\eta_{\gamma}(\epsilon_0)$ are o valoare finită și $U_{\gamma}(R_0)$ la $\epsilon = \epsilon_0$ prezintă o rezonanță. Această rezonanță este *nivelul legat virtual* și corespunde la un maximum — la această energie — a secțiunii de împrăștiere a impurității.

VII.12.4. Modelul Anderson

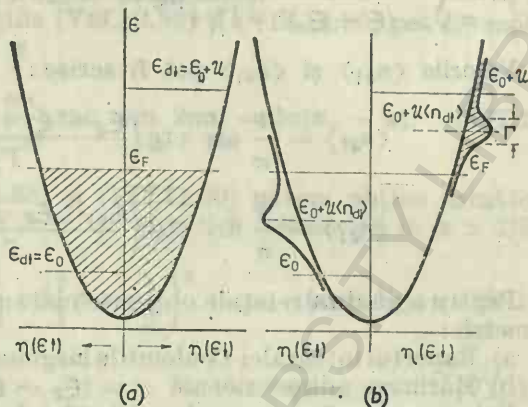
Anderson [246] a considerat o impuritate ce are un moment localizat în care starea Ψ_d a păturii d cu spin $\uparrow$ este plină, iar cea cu spin $\downarrow$ goală și stări ale benzii de conducție de tip s sau $s-p$. Supoziția privind configurația păturii d ar implica o justificare, însă Anderson în apendicele lucrării arată că aceasta nu constituie o restricție importantă. Energia neperturbată a stării cu spin $\uparrow$ va fi situată la distanța ϵ_0 sub nivelul Fermi iar energia stării cu spin $\downarrow$ va fi la distanța $-\epsilon_0 + \mathcal{U}$ și trebuie să fie situată deasupra nivelului Fermi deoarece am considerat o stare goală (fig. VII. 39a). Am notat prin $\mathcal{U}$ interacția $d-d$ repulsivă. Efectul amestecului covalent $\mathcal{V}_{ak}$ a stărilor benzii de conducție (electronii liberi) cu stările d constă în reducerea numărului de electroni în starea cu spin $\uparrow$ și în creșterea numărului acestora în starea cu spin $\downarrow$. Rezultă astfel o reducere a momentului total. Modificările în numărul de electroni d , δn , conduc la scăderea diferenței $\mathcal{U}$ între energiile stării cu spin $\uparrow$ și respectiv $\downarrow$. Ca urmare $-\epsilon_0$ se va deplasa în sus pînă la $-\epsilon_0 + \mathcal{U} \delta n$ iar $-\epsilon_0 + \mathcal{U}$ la $-\epsilon_0 + \mathcal{U} (1 - \delta n)$ (fig. VII.39b). δn este mai mare cu cît este mai mare densitatea de electroni liberi și corespunzător elementul de matrice caracterizînd amestecul $s-d$, $\mathcal{V}_{\gamma k}$. Cu creșterea valorilor δn stările d cu spin $\uparrow$ și $\downarrow$ pot deveni egal populate și deci impuritatea este nemagnetică.

Hamiltonianul Anderson are forma :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{sd}, \quad (\text{VII.12.50})$$

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_{0k} + \mathcal{H}_{0d} + \mathcal{H}_{\text{cor}}, \quad (\text{VII.12.51})$$

Fig. VII. 39. — Distribuția densității de stări în cazul magnetic. Lărgimea nivelului legat virtual este.



unde $\mathcal{H}_{0k}$ reprezintă hamiltonianul sistemului de electroni din banda de conducție, $\mathcal{H}_{0d}$ descrie stările d neperturbate ale atomului de impuritate, $\mathcal{H}_{\text{cor}}$ descrie interacția coulombiană între electronii cu spin $\uparrow$ și respectiv $\downarrow$ din orbitalul d , iar $\mathcal{H}_{sd}$ reprezintă hamiltonianul de interacție $s-d$.

În hamiltonianul (VII.12.50) $\mathcal{H}_{sd}$ poate fi considerat ca un termen de perturbare. Forma explicită pentru $\mathcal{H}$ este

$$\mathcal{H} = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k n_{k\sigma} + \epsilon_0 (n_{d\uparrow} + n_{d\downarrow}) + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} + \sum_{k,\sigma} \mathcal{V}_{dk} (a_{k\sigma}^\dagger a_{d\sigma} + a_{d\sigma}^\dagger a_{k\sigma}). \quad (\text{VII.12.52})$$

Am notat prin ϵ_k energia unui electron liber, $n_{k\sigma} = a_{k\sigma}^\dagger a_{k\sigma}$, ϵ_0 energia stării d neperturbate pe atomul de impuritate, $\mathcal{V}_{dk}$ energia de interacție între o stare localizată, d , a impurității și banda de conducție.

Spațiul restrins nu ne permite rezolvarea hamiltonianului (VII.12.52) în aproximația Hartree-Fock, cititorul interesat putînd consulta lucrarea originală a lui Anderson [246].

Inițial nivelele energetice ale stării $\Psi_{d\sigma}$ erau perfect localizate, densitatea de stări $\eta_{d\sigma}$ fiind o funcție delta. Ne interesează forma acestor nivele în prezența interacției de amestec. Anderson, folosind metoda funcțiilor Green arată că

$$\eta_{d\sigma}(\epsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma/2}{(\epsilon - \epsilon_0)^2 + \Gamma^2/4}, \quad (\text{VII.12.53})$$

unde

$$\Gamma/2 = \pi \langle \mathcal{V}_{dk}^2 \rangle_{\text{med}} \eta(\epsilon) \quad (\text{VII.12.53}')$$

Deoarece $\Gamma/2$ nu mai este o cantitate infinitezimală densitatea de stări $\eta_{d\sigma}$ în amestec nu mai este o funcție δ , ci are forma unei funcții lorentziene cu semilărgirea $\Gamma/2$ (fig. VII.39b). Din expresia (VII.12.53) a densității de stări $\eta_{d\sigma}$ putem calcula numărul mediu de ocupare a stării d_σ și

să analizăm condițiile pentru care sistemul este magnetic ($\langle n_{a\uparrow} \rangle \neq \langle n_{a\downarrow} \rangle$). Pentru determinarea numărului de electroni d de spin σ , vom integra $\eta_{d\sigma}(\epsilon)$ pentru $\epsilon \leq \epsilon_F$, deoarece toate stările energetice sub ϵ_F sînt pline, cel puțin la zero absolut. Astfel

$$\langle n_{d\sigma} \rangle = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \frac{\Gamma/2}{(\epsilon - \epsilon_0)^2 + \Gamma^2/4} d\epsilon = \frac{1}{\pi} \arctg \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_F}{\Gamma/2} \right). \quad (\text{VII.12.54})$$

Valorile $\langle n_{a\uparrow} \rangle$ și $\langle n_{a\downarrow} \rangle$ pot fi scrise :

$$\langle n_{a\uparrow} \rangle = \frac{1}{\pi} \arctg \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_F + \mathcal{U} \langle n_{a\downarrow} \rangle}{\Gamma/2} \right), \quad (\text{VII.12.55})$$

$$\langle n_{a\downarrow} \rangle = \frac{1}{\pi} \arctg \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_F + \mathcal{U} \langle n_{a\uparrow} \rangle}{\Gamma/2} \right). \quad (\text{VII.12.56})$$

Pentru a analiza relațiile obținute mai sus, Anderson introduce doi parametri :

a) Raportul integralei Coulomb la lărgimea stării virtuale $y = \mathcal{U}/(\Gamma/2)$.

b) Mărimea adimensională $x = (\epsilon_F - \epsilon_0)/\mathcal{U}$.

Valoarea $x = 0$ corespunde unei stări d avînd energia egală cu cea a nivelului Fermi. Valoarea $x = 1$ arată că $\epsilon_0 + \mathcal{U}$ este la nivelul Fermi. Pentru $x = 1/2$, ϵ_0 și $\epsilon_0 + \mathcal{U}$ sînt dispuse simetric față de nivelul Fermi, caz ce apare ca cel mai favorabil pentru apariția momentului localizat. Deci zona unde va apare un moment localizat este cuprinsă între $0 \leq x \leq 1$. Relațiile (VII.12.55) și (VII.12.56) pot fi exprimate în funcție de parametrii x și y :

$$\pi n_{a\uparrow} = \arctg [(n_{a\downarrow} - x)y], \quad (\text{VII.12.57})$$

$$\pi n_{a\downarrow} = \arctg [(n_{a\uparrow} - x)y]. \quad (\text{VII.12.58})$$

Ecuatiile (VII.12.57) și (VII.12.58) sînt relațiile fundamentale ale metodei selfconsistente ale lui Anderson. Pentru a evidenția semnificația lor să ne referim la figura VII.39b, unde sînt reprezentate două stări legate virtual în funcție de distribuțiile densității $\eta_{d\sigma}(\epsilon)$ date de relația (VII.12.53), centrate în jurul energiilor ϵ_0 . Porțiunile pline ale celor două distribuții sînt hașurate.

Vom căuta să explicităm condiția pentru apariția unui moment localizat cît și să determinăm regiunea unde apar momente magnetice. Aceasta ar corespunde situației limită pentru care $\langle n_{\uparrow} \rangle = \langle n_{\downarrow} \rangle = \langle n \rangle$, condiție ce separă regiunea în care apar momente localizate de cea nemagnetică. În acord cu expresia (VII.12.57), avem

$$\arctg \pi n = y(n - x). \quad (\text{VII.12.59})$$

Diferențiind relația (VII.12.59), avem

$$\pi = y \sin^2 \pi n \quad (\text{VII.12.60})$$

Relația (VII.12.60) se poate scrie $\pi/\sin^2 \pi n = \mathcal{U}/(\Gamma/2)$ respectiv

$$\pi \frac{\Gamma^2/4 + (\epsilon_0 - \epsilon_F)^2}{\Gamma^2/4} = \frac{\mathcal{U}}{\Gamma/2}. \quad (\text{VII.12.61})$$

În acord cu relațiile (VII.12.53) și (VII.12.61) avem următoarea condiție pentru curba de tranziție $\mathcal{U}\eta_d(\epsilon_F) = 1$. Condiția pentru apariția momentului localizat este

$$\mathcal{U}\eta_d(\epsilon_F) > 1 \quad (\text{VII.12.62})$$

asemănătoare cu condiția Friedel (VII.12.37).

Pe de altă parte relațiile (VII.12.59) și (VII.12.60) pot fi rezolvate, obținând y_c , în funcție de x

$$y_c = \frac{\pi}{\sin^2 \pi n_c} = \frac{\text{ctg } \pi n_c}{n_c - x} \text{ sau } \sin 2\pi n_c = 2\pi(n_c - x). \quad (\text{VII.12.63})$$

Din ecuațiile (VII.12.63) și (VII.12.60) putem obține următoarele relații aproximative pentru $x \simeq 1/2$ și $x \simeq 0$ (simetrică în $x \simeq 1/2$)

$$y_c \simeq \pi + \frac{1}{4} \pi^3 \left(x - \frac{1}{2}\right)^2 + \dots \quad (x \simeq 1/2), \quad (\text{II.12.64})$$

$$y_c^3 \simeq \frac{4\pi}{9x_c^2} + \dots \quad (x \simeq 0). \quad (\text{VII.12.65})$$

Rezultatele calculului sînt reproduse în figura VII.40 unde curba de tranziție este reprezentată ca o funcție de x și π/y .

Să analizăm ordinul de mărime al parametrilor ce intră în modelul Anderson [246]. În grupa fierului, $\mathcal{U} \simeq 1,6 \cdot 10^{-18}$ Joule (~ 10 eV). Densitatea de stări variază în limite foarte mari. În cazul benzii s a cuprului aceasta este $\eta(\epsilon) \simeq 1 \cdot 10^{20}$ Joule $^{-1}$ (0,1 eV $^{-1}$) în timp ce pentru metale d $\eta(\epsilon)$ ar putea fi de cîteva ori mai mare. Parametrul $\langle \mathcal{V}_{dk}^2 \rangle_{\text{med}}$ este cel mai puțin cunoscut. Anumite considerente energetice conduc pe Anderson a estima $\langle \mathcal{V} \rangle_{\text{med}} = (3-5) \cdot 10^{-19}$ Joule (2-3 eV). Astfel $\Gamma/2 = \pi \langle \mathcal{V}^2 \rangle_{\text{med}} \eta(\epsilon)$ ar fi de ordinul $(3-8) \cdot 10^{-19}$ Joule (2-5) eV. Aceasta arată că tranziția la starea magnetică descrisă prin $\mathcal{U}/\Gamma/2 = y = \pi$, apare pentru o gamă de valori rezonabile. Anderson consideră că dependența momentului magnetic al fierului de matricea gazdă [244] poate fi datorată atît modificărilor în densitatea de stări sau prin deplasarea nivelului Fermi (modificări în x), sugerind totuși că această ultimă contribuție este mai mică. În cazul metalelor pămînturi-rare $\mathcal{U} \simeq (2,4 \cdot 10^{-18})$ Joule (~ 15 eV) iar $\langle \mathcal{V} \rangle_{\text{med}} \simeq 1,6 \cdot 10^{-19}$ Joule (1 eV). În acest caz este de presupus că vor apare numai stări magnetice.

Modelul Anderson poate considera și cazul mai real al degenerării orbitale. Astfel în hamiltoniarul (VII.12.50) vom introduce un termen de

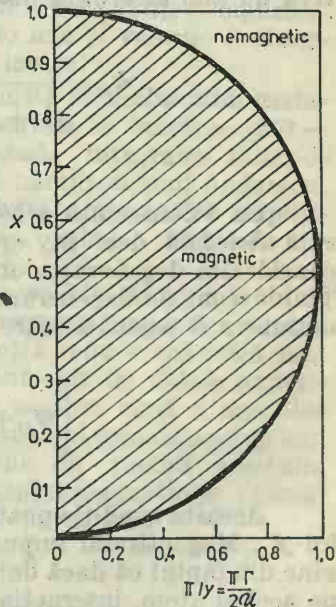


Fig. VII. 40. — Curba delimitînd cazul magnetic de cel nemagnetic.

schimb propriu caracterizat prin parametrul $\mathcal{J}_{mm'}$. Am notat prin m proiecția momentului orbital pe axa z . Admitem că $\mathcal{J}_0$ reprezintă o valoare medie a lui $\mathcal{J}_{mm'}$. Și în această situație condiția pentru existența unui moment localizat [257, 258] are forma dată de relația (VII.12.62)

$$(\mathcal{U} + 2\ell \mathcal{J}_0) \eta_d(\epsilon_F) > 1, \quad (\text{VII.12.66})$$

în timp ce pentru apariția unui moment orbital localizat aceasta este

$$(\mathcal{U} - \mathcal{J}_0) \eta_d(\epsilon_F) > 1. \quad [(\text{VII.12.67})]$$

Prezența unei degenerări orbitale favorizează apariția magnetismului de spin. În același timp condiția pentru apariția momentului orbital este mai dificil de satisfăcut. În cazul particular al unei impurități $3d$, această condiție nu e satisfăcută niciodată [259].

Ca urmare a estimării valorilor $\mathcal{U} \simeq 1,6 \cdot 10^{-18}$ Joule (10 eV) și $\mathcal{J}_0 = (1,6 - 3,2) \cdot 10^{-19}$ Joule (1-2 eV) — pentru metalele $3d$ — ar părea că degenerarea orbitală joacă un rol neesențial în apariția magnetismului de spin localizat. Situația este însă mult mai complexă. În cazul când se ține seama în rezolvarea problemei de corelațiile între electronii d , în hamiltonianul Anderson, se poate arăta [260] că interacția Coulomb efectivă nu mai este dată de valoarea $\mathcal{U}$ atomică, ci de $\mathcal{U}_{ef}$ unde

$$\mathcal{U}_{ef} = \frac{\mathcal{U}}{1 + \frac{\mathcal{U}}{\pi(\epsilon - \epsilon_F)} \arctg \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_F}{\Gamma/2} \right)}. \quad [(\text{VII.12.68})]$$

Ca o consecință a acestui fapt condiția (VII.12.62) nu este satisfăcută niciodată, deci $\mathcal{U}_{ef} \eta_d(\epsilon_F) < 1$, oricare ar fi valoarea lui $\mathcal{U}$. Dacă nu considerăm degenerarea orbitală, nu există un moment de spin localizat. Ținând cont de degenerarea orbitală, condiția pentru apariția magnetismului va fi asemănătoare cu relația (VII.12.66)

$$\left[\mathcal{U}_{ef} + 2\ell \mathcal{J}_0 \left(\frac{\mathcal{U}_{ef}}{\mathcal{U}} \right)^2 \right] \eta_d(\epsilon_F) > 1. \quad (\text{VII.12.69})$$

Această condiție poate fi satisfăcută, ca urmare a prezenței termenului $\mathcal{J}_0$. Magnetismul impurității, ce prezintă o degenerare orbitală, provine din faptul că dacă doi sau mai mulți electroni sînt obligați să rămînă pe același atom, interacția de schimb $\mathcal{J}_0$ favorizează o aliniere paralelă a spinilor.

Să exprimăm valoarea spinului localizat S la poziția impurității, în cazul cînd nu luăm în considerare degenerarea orbitală. Spinul $\hat{S}$ este dat de

$$S = \frac{1}{2\pi} (\delta_{2\uparrow} - \delta_{2\downarrow}) = \frac{\langle n_{\uparrow} \rangle - \langle n_{\downarrow} \rangle}{2}. \quad (\text{VII.12.70})$$

Pe de altă parte $\delta_{2\uparrow} \simeq \pi + \text{tg } \delta_{2\uparrow}$ și $\delta_{2\downarrow} \simeq \text{tg } \delta_{2\downarrow}$. Defazajul stării $\uparrow$ este apropiat de π , în timp ce al spinului $\downarrow$ este apropiat de zero. Ținând seama de relația (VII.12.32) avem

$$\delta_{2\uparrow} - \delta_{2\downarrow} \simeq \pi + \text{tg } \delta_{2\uparrow} - \text{tg } \delta_{2\downarrow} \simeq \pi - \frac{1}{\frac{\epsilon_F - \epsilon_0}{\Gamma/2} \left(1 - \frac{\epsilon_F - \epsilon_0}{\mathcal{U}}\right)}, \quad (\text{VII.12.71})$$

sau cu notațiile x, y introduse anterior

$$S \simeq \frac{1}{2} \left[1 - \frac{1}{\pi xy(1-x)} \right]. \quad (\text{VII.12.72})$$

Spinul va avea o valoare diferită de $S = 1/2$ caracteristică unei comportări ionice, mărimea acestuia depinzând de ϵ_0 , $\Gamma/2$ și $\mathcal{U}$.

Relația (VII.12.72) poate fi generalizată pentru cazul cînd avem degenerare orbitală.

Aproximația Hartree-Fock dă rezultate concordante cu experiențele. În cazul impurităților metalelor de tranziție $3d$ în matrice metalice normale, valorile S sînt mai mici decît cele corespunzătoare valorilor ionice. Aceasta indică prezența unui termen de amestec $s-d$. Pentru impuritățile metalelor pămînturi-rare amestecul $s-f$ este mic și valorile S observate experimental sînt apropiate de valorile ionice.

Modelul Anderson a fost studiat mult datorită formalismului matematic, relativ simplu, date de sinteză fiind prezentate în lucrările [261 — 264]. Morandi și colab. [265] sintetizează metoda integralei funcționale în modelul Anderson, Fischer [266] rezolvă hamiltonianul Anderson, pentru $\mathcal{U} = 0$, calculul conducînd la o susceptivitate magnetică amplificată prin schimb, în timp ce pentru $\mathcal{V}_{ka} = 0$, se obține o relație de tip Curie.

Alexander și Anderson [267] au analizat perechile de spin în interacție și au dat un criteriu pentru delimitarea regiunii magnetice de cea nemagnetică. Concluzia trasă a fost că interacția reduce mărimea momentelor magnetice localizate, fapt ce pare contrazis de datele experimentale. Linke [268] consideră degenerarea de ordinul cinci a nivelelor d și interacția între un atom și atomii vecini de ordinul unu de același tip. Atomul central se presupune a fi echivalent cu vecinii acestuia. Se arată că interacția produce o mărire a momentului magnetic pe atomul central, sau dă naștere unui moment magnetic pe acesta.

VII.12.5. Comparație între modele

Criteriul Anderson pentru apariția unui moment localizat (VII.12.62) este asemănător cu condiția obținută în modelul Friedel. Modelul Friedel ia în considerare numai interacțiile de schimb între electronii d , caracterizate prin parametrul $\Delta\epsilon'_s$. Modelul Anderson consideră interacția Coulomb între electronii d a cărei mărime este exprimată prin integrala Coulomb $\mathcal{U}$. Această diferență nu e importantă în măsura în care, formal

integrala Coulomb este de același tip cu integrala de schimb, deoarece aceasta reprezintă selfenergia de schimb a stării localizate. Analogia între cele două modele poate fi evidențiată considerind relația (VII.12.32), defazajele $\delta(\epsilon)$ fiind legate de parametrii energetici ai stării localizate.

Anderson face o distincție clară între nivelele d ale impurității și nivelele energetice ale electronilor de conducție ale matricii (considerind interacția Coulomb $d-d$ și termenul de amestec $s-d$). În modelul Wolff se consideră o impuritate fără structură care dă naștere numai la un potențial de împrăștiere. Existența unui moment localizat în ultimul model este considerată adăugind interacția Coulomb (ecranată) între electronii de conducție la poziția impurității. Modelul Anderson este preferat pentru descrierea sistemelor cu cuplaj slab între electronii d și electronii de conducție, sau la impurități care sînt deosebite de metalul gazdă, în timp ce modelul Wolff pentru sisteme cuplate puternic.

Principalele trăsături ale modelelor analizate sînt în general verificate experimental [269] deși în unele cazuri aproximația Hartree-Fock a modelului pare insuficientă. Modul de comportare depinde de potențialul de împrăștiere al impurității, care în aproximația Hartree-Fock prezintă degenerare de spin în cazul nemagnetic și despicare de spin în cazul magnetic. În fapt această diferență este evidențiată cel mai bine în studiul proprietăților magnetice, prin apariția unei dependente de temperatură a susceptivității de tip Curie-Weiss (cazul magnetic) sau un paramagnetism Pauli independent de temperatură (cazul nemagnetic). Pentru cazul nemagnetic susceptivitatea de spin și orbitală este dată de [270]:

$$\begin{aligned}\chi_{\text{spin}} &= 2\mu_0\mu_B^2 \eta_d(\epsilon_F) \alpha_{\text{spin}}, \\ \chi_{\text{orb}} &= 2\mu_0\mu_B^2 \eta_d(\epsilon_F) \alpha_{\text{orb}},\end{aligned}\tag{VII.12.73}$$

unde (în aproximația Hartree-Fock) factorii de amplificare prin schimb sînt:

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{spin}}^{-1} &= \frac{[1 - (\mathcal{U} + 4\mathcal{J}_0)]\eta_d(\epsilon_F)}{5}, \\ \alpha_{\text{orb}}^{-1} &= \frac{[1 - (\mathcal{U} - \mathcal{J}_0)]\eta_d(\epsilon_F)}{5}.\end{aligned}\tag{VII.12.74}$$

Susceptivitatea totală a impurității χ_i este

$$\chi_i = \chi_{\text{spin}} + \chi_{\text{orb}}.\tag{VII.12.75}$$

Amplificarea prin schimb diverge în cazul cînd $(\mathcal{U} + 4\mathcal{J}_0)\eta_d(\epsilon_F) = 1$ în timp ce factorul de amplificare a contribuției orbitale este determinat de $\mathcal{U} - \mathcal{J}_0$. Condiția pentru apariția magnetismului de spin, în acord cu o discuție anterioară, este mai favorabilă decît în cazul magnetismului orbital.

Dacă $(\mathcal{U} + 4\mathcal{J}_0)\eta_d(\epsilon_F) > 1$ va apare un moment magnetic, spinul atomului fiind dat de relația (VII.12.72). Susceptivitatea magnetică urmează o relație Curie

$$\chi_{\text{imp}} = \frac{\mu_0 \mu_{ef}^2}{3k_B T}.\tag{VII.12.76}$$

În aproximația Hartree-Fock condiția pentru apariția unui moment este $\mathcal{U} \eta_d(\epsilon_F) > 1$. Soluția $\mathcal{U} \eta_d(\epsilon_F) = 1$ nu are semnificație fizică. O modificare a lui $\eta_d(\epsilon_F)$ bruscă, de exemplu ca urmare a aplicării presiunii ar trebui să conducă la o tranziție de fază. Real o astfel de tranziție între starea nemagnetică și magnetică are loc în mod treptat.

Să considerăm că impuritatea este nemagnetică deci $\mathcal{U} \eta_d(\epsilon_F) \ll 1$. Aplicând în acest caz un câmp magnetic $B = \mu_0 H$ nivelele legate virtual vor fi deplasate

$$\delta\epsilon_{\uparrow} = -\mu_0 \mu_B H + \mathcal{U} \langle \delta n_{\downarrow} \rangle, \quad (\text{VII.12.77})$$

$$\delta\epsilon_{\downarrow} = \mu_0 \mu_B H + \mathcal{U} \langle \delta n_{\uparrow} \rangle,$$

unde $\langle \delta n_{\uparrow} \rangle$ și $\langle \delta n_{\downarrow} \rangle$ reprezintă modificările în populația stărilor legate virtual. Relația de sus este evidentă ținând seama de figura VII.39.

Diferențiind ecuațiile (VII.12.55) și (VII.12.56) avem:

$$\langle \delta n_{\uparrow} \rangle = -\frac{\delta\epsilon_{\uparrow}}{\pi\Gamma/2} \sin^2 \pi n, \quad (\text{VII.12.78})$$

$$\langle \delta n_{\downarrow} \rangle = -\frac{\delta\epsilon_{\downarrow}}{\pi\Gamma/2} \sin^2 \pi n.$$

Eliminând $\delta\epsilon_{\uparrow}$ și $\delta\epsilon_{\downarrow}$ din (VII.12.77) și (VII.12.78) obținem

$$M = \mu_B [\langle \delta n_{\uparrow} \rangle - \langle \delta n_{\downarrow} \rangle] = \frac{2\mu_0 \mu_B^2 H}{\frac{\pi\Gamma/2}{\sin^2 \pi n} - \mathcal{U}} \quad (\text{VII.12.79})$$

sau ținând seama de relația (VII.12.53) și (VII.12.61) avem

$$\chi = \frac{2\mu_0 \mu_B^2 \eta_d(\epsilon_F)}{1 - \mathcal{U} \eta_d(\epsilon_F)}. \quad (\text{VII.12.80})$$

Expresia susceptibilității magnetice a electronilor liberi (relația VI.5.24) și anume $\chi_p = 2\mu_0 \mu_B^2 \eta_d(\epsilon_F)$, unde am considerat ambele direcții ale spinului, este amplificată prin schimb, factorul de amplificare fiind $[1 - \mathcal{U} \eta_d(\epsilon_F)]^{-1}$.

VII.13. Efectul Kondo

VII.13.1. Probleme generale

Modelele Friedel, Anderson și Wolff justifică prezența și respectiv absența momentelor localizate ale unor impurități introduse în matrici metalice. Totuși aceste modele nu pot explica ansamblul de date experi-

mentale, în special referitoare la dependența anormală de temperatură a proprietăților magnetice, termice și de transport. Problema principală care a stat la început, în atenția cercetătorilor, în evoluția istorică a modelului, a fost justificarea minimumului observat în dependența de temperatură a rezistivității [271, 272]. Astfel spre exemplu prezentăm în figura VII.41

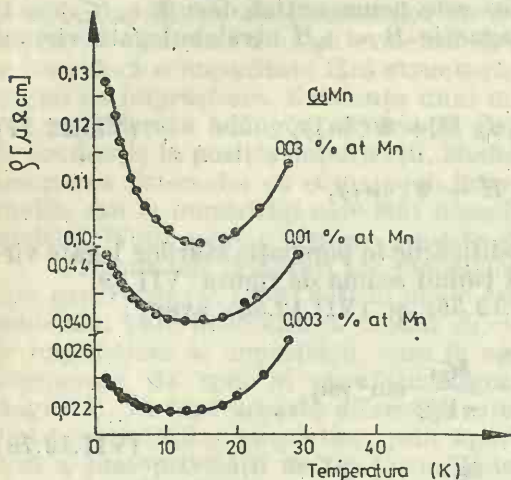


Fig. VII. 41. — Dependența de temperatură a rezistivității aliajelor CuMn.

variația cu temperatura a rezistivității unor aliaje Cu — Mn [269]. Kondo [273], în anul 1964 reușește să explice această anomalie plecând de la un hamiltonian de interacție de tip $s-d$ (vezi paragraful VII.9). Evaluând contribuția interacțiilor de schimb la rezistivitatea electrică, în ordinul doi în teoria perturbațiilor, se evidențiază prezența unei divergențe logaritmice la împrăștierea electronilor de conducție de momentul local. Creșterea rezistivității pe măsură ce temperatura se apropie de zero absolut, este cunoscută sub numele de *efect Kondo*, temperatura caracteristică acestui fenomen T_K fiind denumită *temperatura Kondo*. Temperatura Kondo poate fi definită teoretic ca temperatura la care teoria perturbațiilor nu mai e valabilă în analiza interacțiilor de schimb $s-d$, în ordin finit. Divergența observată la temperaturi $T \leq T_K$ este rezultatul gradului intern de libertate al impurității, care în formalismul matematic se exprimă prin necomutativitatea operatorilor S^+ și S^- , $[S^+, S^-] \neq 0$. Forma hamiltonianului de schimb justifică natura deosebit de complexă a problemei. Acesta descrie împrăștierea electronilor, pe potențialul local, potențial ce depinde de spin. Dacă un electron a fost împrăștiat de o impuritate, împrăștierea celui de-al doilea electron e condiționată de starea de spin finală a primului proces. Rezultă astfel o interacție electron-electron în jurul impurității, care trebuie analizată ca o problemă a mai multor corpuri. Electronii de conducție și electronul localizat $d(f)$ nu pot fi considerați în mod cvasi-independent, premisă care constituie baza de plecare în folosirea perturbațiilor.

Efectul Kondo poate fi evidențiat în aliaje diluate cu impurități magnetice (elemente de tranziție $3d$ sau atomi de pământ rar) unde integrala de schimb în hamiltonianul $\mathcal{H} = \mathcal{I} s S$ este negativă. Pentru $T \gg T_K$ apare o bună concordanță între previziunile teoretice care pleacă de la hamiltonianul $\mathcal{H} = \mathcal{I} s S$ și datele experimentale. La $T \lesssim T_K$ modelul de mai sus dă numai o oarecare concordanță cantitativă cu datele experimentale. Dacă se consideră rezultatele experimentale cu mult sub T_K ($T \rightarrow 0$) acestea pot fi descrise ca o aproximație pentru starea „nemagnetică”. Această observație ridică îndoieli privind valabilitatea modelului de schimb indirect prin intermediul electronilor de conducție (care presupune un spin al impurității bine definit și independent de temperatură), la temperaturi mult sub T_K .

Un număr însemnat de studii au avut ca obiect găsirea unor soluții a problemei ridicate de Kondo, studii bazate pe o mare varietate de metode dar care nu au reușit până în prezent să rezolve exact această problemă [264, 266, 251, 274]. Vom rezuma dezvoltarea matematică a lui Kondo [273], evidențiind expresia rezistivității în aproximația Born de ordinul doi și apoi previziunile modelului în descrierea proprietăților magnetice ale sistemului. Vom evidenția echivalența între hamiltonianul Kondo și Anderson [275]. Prezentăm apoi unele metode pentru ridicarea divergenței pentru $T \leq T_K$. Deși aceste metode nu sînt riguroase, au avantajul de a sugera rezultate care sînt în acord cu datele experimentale. În final vom reda rezultatele unor măsurători experimentale și a modului de determinare a temperaturii Kondo. Cititorul interesat poate analiza lucrări de sinteză [251, 264, 266, 274] privind aspectele teoretice ale modelului. În întregirea acestora recomandăm compilările de date experimentale ale lui Daybell și Steyert [261] cît și Grüner [269] și Wohlleben și Coles [276].

VII.13.2. Hamiltonianul de schimb s - d în aproximația Born de ordinul doi

A. Dependența de temperatură a rezistivității

Hamiltonianul total al sistemului, în prezența unor interacții s - d se poate scrie $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'$, unde $\mathcal{H}' = \mathcal{H}_{sa}$ reprezintă hamiltonianul de interacție dat de relația (VII.9.9), iar $\mathcal{H}_0$ hamiltonianul electronilor de conducție, care în cuantificarea a doua are forma (VII.9.10). Ultimii doi termeni ai hamiltonianului (VII.9.9) reprezintă procesul de împrăștiere a electronului de impuritate magnetică, proces însoțit de inversarea spinului. Hamiltonianul prezintă deci un grad de libertate intern la poziția impurității.

Să analizăm probabilitatea de tranziție, în unitatea de timp, de la starea inițială a , la starea finală b , $W_{a \rightarrow b}$. În aproximația Born de ordinul doi aceasta poate fi exprimată prin relația

$$W_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\epsilon_a - \epsilon_b) \left\{ \mathcal{H}'_{ab} \mathcal{H}'_{ba} + \sum_{c \neq a} \frac{(\mathcal{H}'_{ac} \mathcal{H}'_{cb} \mathcal{H}'_{ba} + \text{c.c.})}{\epsilon_a - \epsilon_b} \right\}, \quad (\text{VII.13.1})$$

unde a, b, c sînt stările sistemului avînd energiile corespunzătoare ϵ_a, ϵ_b și ϵ_c . Deoarece primul termen conduce la rezultate banale vom lua în considerare numai termenul de ordinul doi.

Să analizăm procesele de împrăștiere corespunzătoare primului termen din relația (VII.9.9) în care electronul k este împrăștiat în starea finală k' , fără însă a-și schimba orientarea spinului. Dacă potențialul perturbator este independent de spin, în expresia probabilității de împrăștiere nu apare funcția de distribuție Fermi a electronilor. Această situație este întâlnită în cazul cînd sistemul perturbator nu prezintă grade de libertate și ca atare natura procesului este similară cu împrăștierea potențială. Considerînd ultimii doi termeni ai lui $\mathcal{H}_{sa}$ vor apare procese implicînd inversarea spinilor, caracterizate prin prezența operatorilor de tip S^+S^- și S^-S^+ . Caracterul dinamic al impurității rezultă din faptul că S^+S^- nu comută cu

S^-S^+ . Ca rezultat al acestei necomutativități în termenul de ordinul doi va apare funcția de distribuție Fermi $f(q)$.

Distingem următoarele situații fizice :

a') *Inversarea spinului în stările intermediare.*

a'. 1). Electronul de vector de undă $k \uparrow$ este împrăștiat la starea q' , în timp ce componenta z a spinului crește prin unu, deci $S_{nz} \rightarrow (S_{nz} + 1)$. Apoi electronul este din nou împrăștiat în starea k' componenta z a spinului revenind la valoarea S_{nz} .

a'. 2). Electronul $q \downarrow$ este împrăștiat la starea $k' \uparrow$, valoarea lui S_{nz} scăzând prin unu. Electronul $k \uparrow$ are apoi starea $q \downarrow$, spinul electronului ($S_{nz} - 1$) revenind la valoarea inițială S_{nz} . Procesul (a'.2) este inversul lui (a'.1), contribuțiile acestor două procese fiind de semn opus. Astfel :

$$I' = \sum_{n,q} \frac{\mathcal{H}'_{k' \uparrow S_{nz}; q' \downarrow S_{nz}+1} \mathcal{H}'_{q' \downarrow S_{nz}+1; k' \uparrow S_{nz}} \mathcal{H}'_{k' \uparrow, k \uparrow}}{\epsilon_k - \epsilon_{q'}} (1 - f(q')) - \\ - \sum_{n,q} \frac{\mathcal{H}'_{q \downarrow S_{nz}; k' \uparrow S_{nz}-1} \mathcal{H}'_{k' \uparrow S_{nz}-1; q \downarrow S_{nz}} \mathcal{H}'_{k \uparrow, k \uparrow}}{\epsilon_k - \epsilon_{k'}} f(q) = \quad (VII.13.2)$$

$$= 2(-\mathcal{J}/N)^3 \sum_n S_{nz} (S^- S_{nz}) [S^+ (S_{nz} + 1)] \sum_{q'} \frac{1 - f(q')}{\epsilon_k - \epsilon_{q'}} - \\ - 2(\mathcal{J}/N)^3 \sum_n S_{nz} (S^+ S_{nz}) [S^- (S_{nz} + 1)] \sum_q \frac{f(q)}{\epsilon_q - \epsilon_{k'}}.$$

Termenul ce nu implică $f(q)$ prezintă o dependență mică de energie și ea atare nu prezintă interes în analiză. Termenul în care apare $f(q)$ se scrie

$$4(\mathcal{J}/N)^3 \sum_n S_{nz}^3 \sum_q \frac{f(q)}{\epsilon_q - \epsilon_k}. \quad (VII.13.3)$$

Acest termen exprimă caracterul dinamic al sistemului implicînd spin localizat, reliefat prin apariția unor grade interne de libertate. Probabilitatea de tranziție corespunzătoare este

$$W(k \uparrow \rightarrow k' \uparrow) = \frac{2\pi \mathcal{J}^2 S(S+1)e}{3\hbar N} [1 + 4\mathcal{J}g(\epsilon_k)] \delta(\epsilon_k - \epsilon_{k'}), \quad (VII.13.4)$$

unde s-a notat :

$$g(\epsilon) = \frac{1}{N} \sum_q \frac{f(q)}{\epsilon_q - \epsilon_k}; \quad (VII.13.5)$$

$$\sum_n S_{nz}^2 = \frac{S(S+1)}{3} cN.$$

Am admis că spinii localizați avînd concentrația cN sînt orientați în mod aleator.

a'') Să considerăm procesul prin care electronul $k \uparrow$ este împrăștiat la starea $k' \downarrow$, în timp ce componenta z a spinului crește prin unu ($S_{nz} \rightarrow S_{nz} + 1$). Stările intermediare acestui proces sînt:

a''. 1). Starea electronului se modifică de la $k \uparrow$ la $q' \downarrow$, componenta z a spinului crescînd la ($S_{nz} + 1$), iar apoi trece de la starea $q' \downarrow$ la cea corespunzătoare la $k' \downarrow$, păstrînd valoarea ($S_{nz} + 1$) a spinului.

a''. 2). Starea $q' \downarrow$ a electronului se modifică la $k' \downarrow$, componenta S_{nz} a spinului rămînînd neschimbată. Apoi electronul umple starea goală $q \downarrow$, în timp ce S_{nz} crește la ($S_{nz} + 1$). Starea finală corespunzătoare acestui proces are semn opus lui (a''. 1.).

a''. 3). Electronul $k \uparrow$ este împrăștiat în starea neocupată $q' \uparrow$ în timp ce S_{nz} rămîne neschimbat; acesta trece apoi în starea $k' \downarrow$ în timp ce S_{nz} crește prin unu.

a''. 4). Starea $q \uparrow$ a electronului este modificată la $k' \downarrow$, în timp ce $S_{nz} \rightarrow (S_{nz} + 1)$. Apoi aceasta trece în starea $q \uparrow$. Starea finală obținută este inversul lui (a''. 3).

Probabilitățile de tranziție corespunzătoare acestor procese sînt:

$$W(k \uparrow, S_{nz} \rightarrow k' \downarrow, S_{nz} + 1) =$$

$$= \frac{2\pi \mathcal{J}^2}{\hbar N^2} (S^- S_{nz}) [S^+ (S_{nz} + 1)] [1 + 4\mathcal{J} g(\epsilon_k)] \delta(\epsilon_k - \epsilon_{k'}).$$

Similar se obține

$$W(k \downarrow, S_{nz} \rightarrow k' \uparrow, S_{nz} - 1) =$$

$$= \frac{2\pi \mathcal{J}^2}{\hbar N^2} (S^+ S_{nz}) [S^- (S_{nz} + 1)] [1 + 4\mathcal{J} g(\epsilon_k)] \delta(\epsilon_k - \epsilon_{k'}).$$

Probabilitatea de tranziție corespunzătoare proceselor ce implică inversarea spinului, pot fi obținute prin însumarea după n a relațiilor (VII.13.6). Obținem astfel

$$W(k \uparrow \downarrow \rightarrow k' \downarrow \uparrow) = \frac{4\pi \mathcal{J}^2 S(S+1)c}{3\hbar N^2} [1 + 4\mathcal{J} g(\epsilon_k)] \delta(\epsilon_k - \epsilon_{k'})$$

(VII.13.7)

relație similară cu expresia (VII.13.4).

Să analizăm dependența de energia stării inițiale ϵ_k , a probabilității de tranziție dată de relațiile (VII.13.4) și (VII.13.7). Aceasta implică analiza comportării funcției $g(\epsilon_k)$. Pentru $T = 0K$, $f(q) = 1$ pentru $q < k_F$ și respectiv $f(q) = 0$ pentru $q > k_F$ (vezi capitolul VI). Presupunînd o dependență patritică a energiei de k , $\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$, la $T = 0K$, avem

$$g(\epsilon_k) = 2\eta(\epsilon_F) \left[1 + \frac{k}{2k_F} \ln \left(\frac{k - k_F}{k + k_F} \right) \right]. \quad (VII.13.8)$$

Ținând seama că numărul electronilor excitați termic ($k - k_F$) este proporțional cu temperatura la $T \neq 0$ K, $g(\epsilon_k)$ va avea un termen în $\ln T$. Expresia $g(\epsilon_k)$ diverge în măsura în care ϵ_k se apropie de ϵ_{k_F} . Această divergență provine din neglijarea acelei părți din energia sistemului ce implică spinul localizat. Kondo evaluează contribuția lui $g(\epsilon_k)$ la temperaturi $T \neq 0$ K. Nu vom reproduce însă aceste calcule. Din relația (VII.13.8) se vede că în termenul logaritm, numărătorul, este proporțional cu energia termică $k_B T$, în timp ce numitorul cu lărgimea benzii D a electronilor (de ordinul lui ϵ_{k_F}). Astfel

$$g(\epsilon_k) \simeq 2\eta(\epsilon_F) + \eta(\epsilon_F) \ln \frac{k_B T}{D}, \quad (\text{VII.13.9})$$

$\eta(\epsilon_F)$ fiind densitatea de stări de conducție a matricii. La introducerea lui $g(\epsilon_k)$ în relația (VII.13.7) vom ține seama de orientarea spinilor $\uparrow$ și respectiv $\downarrow$ astfel că pentru o direcție de spin rezistivitatea datorită împrăstierii de impurități magnetice este

$$\rho_{\text{spin}} = c\rho_M \left[1 + 2\mathcal{J}\eta(\epsilon_F) \ln \left(\frac{k_B T}{D} \right) \right], \quad (\text{VII.13.10})$$

unde c este concentrația în impurități iar ρ_M este dat de

$$\rho_M = \frac{8\pi^2 \epsilon_0 m_e \mathcal{J}^2 S(S+1)}{e^2 \epsilon_F \hbar}.$$

Termenul (VII.13.10) va trebui însumat cu celelalte contribuții la rezistivitate și anume contribuția fononilor și cea a potențialelor statice ale impurităților $\alpha_2 c$. Astfel, avem

$$\rho_{\text{total}} = \alpha_1 T^5 + \alpha_2 c + \rho_{\text{spin}}. \quad (\text{VII.13.11})$$

Pentru $\mathcal{J} < 0$ apare un minim în rezistivitate, la temperatura $T_{\min}$. Dependența lui $T_{\min}$ de concentrație urmează o lege în $c^{1/5}$. Această dependență a fost observată experimental [277].

În cazul cînd $\mathcal{J} < 0$ relația (VII.13.11) conduce la un *minim în rezistivitate, rezistivitatea crescîndă pe măsură ce temperatura scade*, pentru $T < T_{\min}$. Acest fenomen observat experimental încă cu mulți ani în urmă este cunoscut sub denumirea de *efect Kondo*. La temperaturi foarte joase relația (VII.13.11) descrie o comportare nefizică. Se observă că pentru $T \rightarrow 0$, rezistivitatea diverge, tinzînd la $-\infty$. La o primă vedere ar părea că în urma continuării calculului lui Kondo, în toate ordinele de perturbații, această anomalie ar putea fi înlăturată. O astfel de însumare pare imposibilă. În aproximația cea mai simplă, păstrînd în calculul de perturbații termenii în $\mathcal{J}$ cei mai divergenți, se obține o serie de puteri în $\ln T$ [278]. Rezistivitatea datorită spinilor în ordinul $\mathcal{J}^3$ poate fi scrisă

$$\rho_{\text{spin}} = c\rho_M \left[1 - \mathcal{J}\eta(\epsilon_F) \ln \left(\frac{k_B T}{D} \right) + \dots \right]^{-2}. \quad (\text{VII.13.12})$$

Dacă $\mathcal{J} < 0$, relația (VII.13.12) diverge la temperatura Kondo T_K dată de

$$T_K = \frac{D}{k_B} \exp \left[\frac{1}{\mathcal{J} \eta(\epsilon_F)} \right] \simeq T_F \exp \left[\frac{1}{\mathcal{J} \eta(\epsilon_F)} \right]. \quad (\text{VII.13.13})$$

B. Proprietățile magnetice

Susceptivitatea magnetică poate fi obținută adăugind hamiltonianului de schimb $s-d$, termenul $g\mu_B B$ și calculind în perturbații energia liberă a sistemului. Calculele în general sînt dificile. Rezultatele pot fi obținute pentru cîmpuri externe mici $\left(\frac{g\mu_B B}{k_B T} \ll 1 \right)$ și respectiv cîmpuri intense $\left(\frac{g\mu_B B}{k_B T} \gg 1 \right)$.

Susceptivitatea statică în modelul $s-d$ pentru $T > T_K$ a fost calculată de Giovanini și colab. [279], utilizînd modelul $s-d$, dezvoltat în paragraful VII.9. Scalapino [280] calculează susceptivitatea magnetică utilizînd modelul Anderson*, folosind teoria perturbațiilor. Rezultatele obținute de Thing [281] sînt în acord cu cele precedente. Toate aceste rezultate evidențiază o divergență logaritmică asemănătoare cu cea obținută în calculul rezistivității. Yosida și Okiji [282] au calculat polarizarea de spin a electronilor de conducție datorită interacției de schimb $s-d$ și mărirea momentului localizat de spin.

În acord cu Giovanini și colab. [279], dependența de temperatură a susceptivității este:

a) Cîmp extern mic $y = \frac{g\mu_B B}{k_B T} \ll 1$. În ordinul unu al perturbației susceptivitatea magnetică are forma

$$\chi_i - \chi_p = \frac{\mu_0 \mu_B^2 g^2 S(S+1)}{3k_B T} \quad (\text{VII.13.14})$$

unde χ_p este paramagnetismul electronilor liberi dat de relația (VI. 5.24) $\chi_p = \mu_0 \mu_B^2 \eta(\epsilon_F)$

Ca și în analiza rezistivității, continuînd cu calculul în ordine superioare, apar termeni în $\ln T$. Efectuînd un calcul în toate ordinele în $\mathcal{J}$ și reținînd numai termenii cei mai divergenți în fiecare ordin, $\chi_i - \chi_p$ poate fi exprimat ca o serie de puteri ale lui $\ln T$ [282]. În final se obține

$$\chi_i - \chi_p = \frac{\mu_0 g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T} \left\{ 1 + \frac{[\mathcal{J} \eta(\epsilon_F)]^2 \ln \frac{k_B T}{D}}{1 - \mathcal{J} \eta(\epsilon_F) \ln \frac{k_B T}{D}} \right\}. \quad (\text{VII.13.15})$$

Se vede că relația (VII.13.15) diverge la $T = T_K$, dacă $\mathcal{J} < 0$.

*) În paragraful VII.13.3 vom evidenția echivalența între hamiltonianul Anderson și Kondo.

b) Cîmp intens $y = \frac{g\mu_B B}{k_B T} \gg 1$. În această situație, în calculul de perturbație vor apare serii de puteri în $\ln B$. Susceptivitatea magnetică are forma [279]

$$\chi_i - \chi_p = -g\mu_B \frac{\partial B_s(y)}{\partial H} \left\{ 1 + \frac{[\mathcal{J}\eta(\epsilon_F)]^2 \ln \frac{k_B T}{D}}{1 - \mathcal{J}\eta(\epsilon_F) \ln \left(\frac{g\mu_B B}{D} \right)} \right\}, \quad (\text{VII.13.16})$$

unde B_s reprezintă funcția Brillouin ce descrie polarizarea spinilor liberi. Relația (VII.13.16), pentru $\mathcal{J} < 0$, diverge la o valoare a cîmpului magnetic

$$H_c = \frac{B_c}{\mu_0} = \frac{D}{g\mu_0\mu_B} \exp [\mathcal{J}\eta(\epsilon_F)]^{-1} \quad (\text{VII.13.17})$$

La valori mai ridicate ale cîmpului $H > H_c$, starea avînd spinul compensat este distrusă chiar dacă $T \ll T_K$.

Pentru analiza polarizării de spin în jurul impurității, se pot considera corecțiile de ordin mai înalt la polarizarea de spin RKKY [283, 284] unde într-o primă aproximație cîmpul extern magnetizează numai spinul local.

VII.13.3. Relația între hamiltonianul Anderson și Kondo

Schrieffer și Wolff [275] au arătat că hamiltonianul de tip Anderson, poate fi adus la o formă similară cu cel al lui Kondo, considerînd o interacție $\mathcal{J}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ antiferomagnetică, dependentă de energie. În limita amestecului $s-d$ mic (care reprezintă condiția cea mai favorabilă pentru existența unui moment pe impuritate) se arată că cele două modele sînt echivalente. Pentru $\mathcal{V}_{dk}$ mic dar finit, adică $\frac{\Gamma/2}{\epsilon_\sigma} \ll 1$ stările spinu-

lui electronului $d \uparrow$ și $\downarrow$ sînt amestecate prin saltul electronilor pe și în afara orbitalului d , datorită energiei potențiale $\mathcal{V}_{dk}$. Pentru a analiza condițiile în care acest salt „îngheață” momentul localizat, se izolează acele interacții care domină dinamica sistemului pentru $\frac{\Gamma/2}{\epsilon_\sigma} \ll 1$, făcînd o

transformare canonică ce elimină $\mathcal{V}_{dk}$ în ordinul unu, impunînd ca $\mathcal{H}_s \equiv \exp(s)\mathcal{H}\exp(-s)$, unde $\mathcal{H}$ este hamiltonianul Anderson. Se arată că $\mathcal{H}_s \simeq \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$, unde $\mathcal{H}_1$ reține primii trei termeni din hamiltonianul Anderson (VII.12.50). Pentru $\frac{\Gamma/2}{\epsilon_\sigma} \ll 1$, $\mathcal{H}_2$ se reduce la o interacție de schimb $s-d$. Pentru k și $k' \simeq k_F$ integrala de schimb are forma

$$\mathcal{J}_{k_F k_F} \equiv \mathcal{J}_0 = 2 |\mathcal{V}_{k_F d}|^2 \frac{\mathcal{U}}{\epsilon_d (\epsilon_d + \mathcal{U})} < 0. \quad (\text{VII.13.18})$$

VII.13.4. Metode de ridicare a divergenței la temperaturi scăzute

Din analiza rezultatelor obținute în paragrafele precedente se evidențiază apariția unei divergențe la $T = T_K$. Aceasta poate fi considerată ca o temperatură limită, în folosirea teoriei perturbațiilor, exceptând cazul când am lua în considerare toți termenii, deci și cei mai puțin divergenți. Pentru interacția de schimb pozitivă, $\mathcal{J} > 0$, nu apare o comportare anormală în expresiile mărimilor fizice. Pentru $\mathcal{J} < 0$ problema este mult discutată deși pînă în prezent nu s-a reușit să se obțină o soluție exactă.

Obiectivul central al cercetărilor a fost acela de a găsi o modalitate de studiu a comportării la limită. Astfel s-au utilizat multe scheme de sumare parțială, însă acestea omit unele singularități, astfel că rezultatele obținute în domeniul temperaturilor joase sînt discutabile. Într-o perioadă în care analiza teoretică era relativ confuză, neevidențiindu-se totodată importanța interacțiilor între impurități asupra rezultatelor măsurărilor, mulți experimenatori au utilizat rezultatele acestor calcule uneori chiar cu lipsă de discernămint. În prezent s-a clarificat faptul că numeroase analize teoretice, ca urmare a aproximațiilor făcute, conduc la violarea unor proprietăți fundamentale ale sistemului considerat. Rezultatele calculelor utilizînd teoria perturbațiilor au fost sintetizate de Kondo [264], Fischer [266] și Suhl [285]. Vom analiza succint ideile de bază ale unora din aceste modele.

A. Teoria Abrikosov [278, 286]

Metoda uzuală diagramatică utilizată la calculul seriilor de perturbații nu poate fi aplicată la problema Kondo din cauza relațiilor de comutare greoaie pentru operatorii de spin. Abrikosov reprezintă operatorii de spin în funcție de operatorii cuasi-fermionici

$$S = \sum_{\alpha, \beta} a_{\alpha}^{+} a_{\beta} S_{\alpha\beta}, \quad (\text{VII.13.19})$$

unde $S_{\alpha\beta}$ este elementul de matrice al operatorului de spin. Relația (VII.13.19) satisface relațiile de comutare, dacă a^{+} și a satisfac relațiile de comutare fermionice. Acest procedeu conduce însă la stări nefizice, deoarece suma numerelor de ocupare este mai mare ca unu. Contribuția esențială la mediile statistice provine în cea mai mare parte din stările fizice. Utilizînd o dezvoltare diagramatică, Abrikosov obține termeni de ordin superior ai dezvoltării.

B. Teoria lui Suhl [287, 288]

Suhl a utilizat teoria Chew-Low [289] a împrăștierei nucleon-meson la problema Kondo. Această aproximație la împrăștiere, la $T = 0$ păstrează matricea S totală, unitară. În aproximația matricii S se consideră împrăștierea unei particule sau găuri de către o impuritate magnetică, plecînd de la ecuația Schrödinger. Se obține un sistem de două ecuații integrale cuplate pentru matricele T ale unui electron sau ale unei găuri. Cu ajutorul relațiilor ce leagă împrăștierea găurii și particulei, acest sistem

de ecuații poate fi redus la o singură ecuație pentru matricea T a unui electron

$$T(\epsilon + i\xi) = \mathcal{H}_{sd} + \mathcal{H}_{sd} \frac{1}{\epsilon + i\xi - \mathcal{H}_0} \mathcal{H}_{sd}. \quad (\text{VII.13.20})$$

Această ecuație conține în stările intermediare și matrice T ale mai multor particule, pentru un număr arbitrar de particule, și astfel este numai prima ecuație din ierarhie. Din această ierarhie se rețin numai stările intermediare ale unui electron și ale unei găuri. Această ecuație trunchiată este exactă pentru împrăștierea potențială. Pentru împrăștierea prin schimb aceasta echivalează cu neglijarea corelațiilor electron-electron produse de spinul impurității.

C. Teoria Nagaoka-Hammann-Bloomfield (NHB) [290, 291, 292]

Pentru ridicarea divergenței la temperaturi scăzute, Nagaoka [290] folosește metoda funcției Green bitemporale. Utilizând procedura de decuplare a lui Nagaoka, Hammann [291] obține ecuația integrală neliniară (ecuația Nagaoka-Hammann) pentru matricea T de împrăștiere, ce a fost rezolvată de Bloomfield și Hammann [292] și mai exact de Zittartz și Müller-Hartmann [293]. Tankei și Kitamura [294] studiază efectul Kondo în metale de tranziție luând în considerare prezența a două benzi. Se pleacă de la un hamiltonian total ce sumează contribuția electronilor de conducție $\mathcal{H}_0$ cât și interacția $s-d$, $\mathcal{H}_{sd}$, în care mărimea interacției de schimb se presupune independentă de k și k' (relația (VII. 9.9)).

Aproximația de bază în rezolvarea problemei denumită *decuplajul Nagaoka* constă în neglijarea corelațiilor între electronii de conducție, consecință a prezenței impurităților magnetice, decuplând termenii corespunzători, fapt echivalent cu înlocuirea funcțiilor Green de forma $\langle S s_{\sigma\sigma'} a_{k\sigma}^\dagger a_{k'\sigma'} \rangle$ prin $\langle S s_{\sigma\sigma'} \rangle \langle a_{k\sigma}^\dagger a_{k'\sigma'} \rangle$. O asemenea aproximație nu are justificare fizică. Are însă avantajul că permite efectuarea calculului astfel încât să obținem dependența de temperatură a unor mărimi fizice.

În cazul când valorile g ale electronilor de conducție și a spinului local sînt egale, susceptivitatea poate fi exprimată prin [295]

$$\chi = \frac{\mu_0 \mu_B^2 g^2}{3k_B T} \{S(S+1) [1 + \mathcal{J} \eta(\epsilon_F)] + \langle S\sigma \rangle\}, \quad (\text{VII. 13.21})$$

unde

$$\langle S\sigma \rangle = \mathcal{J} \eta(\epsilon_F) S(S+1) + \frac{2\mathcal{J}}{N} \sum_k m_k \frac{dn_k}{d\epsilon_k}, \quad (\text{VII.13.22})$$

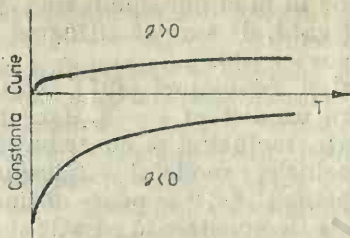
iar $n_k = \sum_i \langle a_{i\uparrow}^\dagger a_{k\uparrow} \rangle$ și $m_k = 3 \sum_i \langle a_{i\uparrow}^\dagger a_{k\downarrow} S^- \rangle$.

La temperaturi ridicate Hamman obține

$$\chi = \frac{\mu_0 \mu_B^2 g^2}{3k_B T} S(S+1) \left[1 + \frac{2\mathcal{J} \eta(\epsilon_F)}{1 - 2\mathcal{J} \eta(\epsilon_F) \ln \frac{k_B T}{D}} \right]. \quad (\text{VII. 13.23})$$

În cazul cînd $\mathcal{J} > 0$ relația (VII. 13.23) se comportă rezonabil la toate temperaturile, dacă $\mathcal{J} \eta(\epsilon_F) \ll 1$. Pentru $\mathcal{J} < 0$ aceasta se pare că dă rezul-

Fig. VII.42. — Dependența de temperatură a constantei Curie în modelul NHB.



tate nefizice pentru $T = T_K$. Totuși Hamman a arătat că expresia inițială (VII.13.21) se comportă corespunzător și la temperaturi $T < T_K$, ultimul factor tinzînd la zero pentru cazul cînd $T \rightarrow 0$ iar $S = 1/2$. O interpretare fizică plauzibilă a acestei comportări o constituie compensarea spinului local de către spinii electronilor de conducție orientați antiparalel la acesta. Dacă neglijăm constanta mică ce rămîne chiar la $T = 0$, deci ultimul termen din VII.13.21, C variază ca $(\ln T)^{-1}$ pe măsură ce $T \rightarrow 0$, comportare reprezentată în figura VII. 42.

VII.13.5. Starea fundamentală

A. Teoria Yosida-Yoshimori-Okiji

Modelul [296—299] admite că la temperaturi mai mici ca T_K , apare o tranziție de fază, la o stare fundamentală de singlet, electronul impurității asociindu-se cu un electron de conducție avînd spin antiparalel. Această aproximație este sugerată de analogia cu perechile Cooper [300]. Se consideră N electroni independenți care populează stările pînă la suprafața Fermi și nu interacționează cu impuritatea magnetică, în timp ce al $(N + 1)$ -lea electron poate să ocupe stări numai deasupra suprafeței Fermi. Acest electron interacționează cu impuritatea printr-un hamiltonian de schimb $s - d$ (VII. 9.9), sumarea fiind restrînsă însă la vectori $|\mathbf{k}|, |\mathbf{k}'| > k_F$. Modelul, în toate etapele dezvoltării sale matematice ia în considerare numai contribuțiile stării de singlet, deci starea de singlet ca stare fundamentală este admisă și nicidecum demonstrată. Efectul Kondo reprezintă o problemă diferită de cea a supraconductibilității, deoarece simetria de translație a rețelei e distrusă, problema fiind în acest caz locală. În asemenea condiții nu poate să apară o tranziție de fază bruscă ci doar o modificare a stării, ce are loc în mod gradat. Modelul neglijează complet împrăștierea de gaură și ca atare distruge simetria particulă-gaură, necesară în modelul $s - d$ (dacă se presupun densități de stări simetrice). În decursul anilor acest model a fost dezvoltat, în special de școala japoneză [296—299, 301, 302], studiile teoretice urmărind măsura în care o stare de singlet poate fi stabilă.

Studii în determinarea stării fundamentale pentru $\mathcal{J} < 0$, utilizînd o aproximație variațională, au fost realizate de Appelbaum-Kondo-Hamman [303, 304]. Aceștia presupun o stare de singlet formată de spinul

impurității și spinul unui electron de conducție. Modificarea tuturor stărilor celorlalți electroni se obține multiplicând această stare de singlet cu un determinant Slater. Acest determinant corespunde cu stările uniparticulă alese în mod corespunzător. Yoshimori și Sakurai [305] au studiat starea legată, de singlet, utilizând aproximația integrală funcțională a lui Stratanovici [306].

Sakurai și Yoshimori [307] extind modelul stării fundamentale de singlet pentru un sistem $s - d$, dezvoltat în aproximația termenilor cei mai divergenți, incluzând și contribuțiile divergente următoare.

În concluzie, modelul — folosind aproximații discutabile — evidențiază că pentru $\mathcal{J} < 0$ se poate obține o stare fundamentală de singlet. Dacă $\mathcal{J} > 0$, se demonstrează că atât starea de singlet cât și cea de triplet nu conduce la o energie de legătură ϵ_l . Modelul nu poate fi extins în mod rezonabil la temperaturi finite.

B. Legile de similitudine

Analiza rezultatelor experimentale, relevă că prin modificarea temperaturii, la trecerea prin T_K , din punct de vedere fizic sistemul se schimbă. Zona intermediară este foarte complicată, însă cele două limite $T \gg T_K$ și $T \ll T_K$ sînt din punct de vedere al concepției, simple, deși diferie. Această zonă intermediară reprezintă un exemplu de tranziție unde persistă două situații fizice diferite.

Începînd cu anul 1969, în abordarea problemei Kondo, s-au folosit legile de similitudine. Această metodă face să corespundă unei probleme fizice o altă problemă fizică dată, astfel încît între parametrii fizici să existe o corespondență simplă. Anderson și Yuval [308, 310], în acest sens, au stabilit o corespondență între problema Kondo și mecanica statistică a unui lanț Ising corespunzător, estimînd astfel în mod corect comportarea la temperaturi joase. Ulterior Wilson [309] a extins această metodă la zona de tranziție. Problema este analizată și de Toulouse [311].

Metoda este legată de tehnici de renormare a grupurilor în care legile de similitudine se obțin în funcție de cuplajul de schimb invariant. Aceasta conduce într-o anumită aproximație, la $T = 0$, la un cuplaj efectiv de schimb multiplicat prin energia Fermi, de ordinul lui unu și evidențiază că teoria perturbației nu poate descrie problema Kondo. Comportarea la temperaturi joase nu e singulară, în acord cu observațiile experimentale. Schötte și Schötte [312] dezvoltînd lucrările lui Anderson-Yuval [310] obțin următoarele rezultate: (a) susceptivitatea statică de spin este finită la $T = 0$ și prezintă o comportare Curie-Weiss pentru temperaturi mai ridicate ca punctul Néel $T_N \simeq T_K/3$; (b) utilizînd aproximația asimptotică, susceptivitatea nivelului rezonant este bine reprodusă și rezultatele obținute în modelul $s - d$ sînt practic independente de modul de analiză a comportării, considerînd un timp scurt de răspuns. Deci această aproximație reproduce, în mod corect proprietățile fizice ale modelului $s - d$; (c) calculele confirmă teoria similitudinii în analiza comportării, „gazului” clasic.

Emery și Luther [313] discută proprietățile impurității magnetice în metal, în aproximația folosită de Nozières și de Dominiciis [314] pentru problema razelor X. Se obține o diagramă de fază ($\mathcal{J}_\parallel$, $\mathcal{J}_\perp$) ce diferă de cea evidențiată anterior [310]. Diferența între acestea pare să fie rezultatul aproximației timpului lung de răspuns.

Metoda similitudinii a lui Anderson și Yuval [310] a fost confirmată de Wilson [309]. Acesta face o analiză bazată pe studiul numeric al nivelelor de energie cele mai joase a sistemului de mai multe corpuri, inspirată din considerații privind renormarea de grup. Se evidențiază că atunci când scara energiei tinde la zero, distribuția stărilor proprii devine similară cu cea care ar trebui să domine dacă $\mathcal{J} \rightarrow +\infty$. Astfel chiar dacă $\mathcal{J}$ a fost inițial mic apare o trecere lină de la cuplajul slab la cuplajul puternic, când temperatura scade sub T_K . O asemenea aproximație descrie proprietățile sistemului la temperaturi joase. Nozières [274, 315] utilizează un punct de vedere fenomenologic asemănător cu teoria Landau a „lichidului Fermi” LF, pentru a evita unele greutăți ce apar în modelul Wilson. Acesta consideră interacția între spinul localizat și electronii de conducție. Pentru $\mathcal{J}$ pozitiv infinit, o impuritate avînd $S = 1/2$ atrage un electron de conducție și este „imobilizat” în starea de singlet. A „transfera” un electron în sau din această stare este imposibil deoarece necesită o energie infinită. Această stare acționează, pentru electronii de conducție, ca o impuritate infinit repulsivă, nemagnetică. În cazul când $\mathcal{J}$ este mare, dar finit, distrugerea stării de singlet, deși cere o energie finită pare imposibilă la temperaturi joase. Pe de altă parte devine posibilă excitația virtuală a singletului în starea $n=0$ sau $n=2$ și eventual în starea de triplet $n=1$. Starea de singlet considerată devine polarizabilă. Aceasta poate da naștere la o interacție între restul de electroni de conducție. Astfel, un electron poate polariza singletul, iar apoi acesta afectează la rîndul lui un alt electron vecin. Sub T_K impuritatea este „înghețată” în starea de singlet, deoarece aceasta nu poate fi „distrusă” prin tranziții conservînd energia. Deoarece starea de singlet rămîne oarecum polarizată apare o interacție între electronii de conducție. În acest caz am înlocuit deci, impuritatea magnetică într-un gaz electronic ce nu interacționează, printr-o impuritate nemagnetică simultan cu o interacție localizată. Aceste considerente calitative, consecință a rezultatelor lui Wilson pot descrie proprietățile sistemului la temperaturi joase.

Ca urmare a faptului că starea de singlet a impurității este înghețată gradele de libertate ce rămîn, sînt cele ale $N - 1$ electroni în rețea, rețea „lipsită” de poziția impurității. În spiritul teoriei Landau a LF se presupune o corespondență unu la unu între stările proprii corespunzătoare și cele ce se găsesc când $\mathcal{J} \rightarrow \infty$. Starea sistemului este descrisă prin funcția de distribuție n_α pentru stările de împrăștiere cvasiparticulă și toate proprietățile fizice sînt funcție de n_α . Din cauza interacției induse de singlet aceste funcții sînt neliniare. Modelul fenomenologic propus de Nozières este confirmat de Yamada și Yosida [316, 317].

VII.13.6. Rezultate experimentale

A. *Dependența de temperatură a proprietăților magnetice, termice și de transport*

Proprietățile magnetice ale aliajelor diluate au fost extrem de studiate. Rezultatele experimentale, relatate de diverși autori, în multe cazuri nu concordă, ca de altfel și modul de interpretare a acestor date. Complicațiile ce apar în studiile magnetice se datoresc în cea mai mare parte interacțiilor între impurități. Datorită faptului că măsurătorile sînt macroscopice nu se poate discerne în ce măsură magnetizarea este localizată pe

impuritate sau o parte a acesteia este indusă prin interacții magnetice. De aici rezultă problema importantă a concentrației maxime de *impurități* în matrice pentru ca acestea să nu *interacționeze* și astfel să ne situăm în modelul considerat. Vom urmări pentru început comportarea magnetică a aliajelor foarte diluate, pentru ca apoi să ne referim la influența interacțiilor magnetice.

În cazul impurităților elementelor de tranziție 3d se constată că în general susceptivitatea magnetică urmează o lege de tip Curie-Weiss

$$\chi(T) = \frac{C(T)}{T - \theta_x}, \quad (\text{VII.13.24})$$

unde $C(T)$ este constanta Curie dependentă de temperatură. La temperaturi joase susceptivitatea magnetică variază puțin cu temperatura, deci impuritatea nu este magnetică. Dacă temperatura θ_x este de ordinul temperaturilor experimentale avem o situație intermediară între „magnetic” și „nemagnetic”, această comportare denumind-o *aproape magnetică*. Mărimea θ_x poate fi identificată cu temperatura Kondo T_K . Valoarea negativă a acesteia este rezultatul interacției de schimb negative ($\mathcal{J} < 0$) implicată în efectul Kondo.

Valorile $\theta_x \simeq T_K$ diferă de la sistem la sistem. Astfel, în cazul aliajelor conținând impurități puternic magnetice ca AuMn , CuMn , AuFe , valorile lui θ_x sînt situate sub 1 K (tabelul VII. 3). În gama de temperaturi $T > T_K$ inversul susceptivității magnetice urmează o lege Curie-Weiss.

TABELUL VII. 3

Valori ale temperaturilor critice obținute din date experimentale

Aliajul	Temperatura critică (K)			
	θ_x	θ_p	θ_c	θ_s
AuMn	$< 10 \cdot 10^{-3}$	—	—	—
CuMn	$\simeq 10 \cdot 10^{-3}$	—	—	—
ZnMn	0,25	—	—	—
AuFe	$\simeq 0,4$	—	—	$\simeq 1$
CuCr	—	$\simeq 2$	$\simeq 1,8$	—
CuFe	29	$\simeq 24$	$\simeq 30$	$\simeq 20$
YCe	40	$\simeq 40$	—	$\simeq 20$
AuV	300	$\simeq 300$	—	$\simeq 250$
AlMn	—	$\simeq 350$	—	—

Ceriul în matrice nemagnetice de lantan sau ytriu [318, 319] are $\theta_x \simeq 40\text{K}$, evidențiind un efect Kondo important. Aceasta poate fi corelată cu faptul că nivelul 4f al ceriului este apropiat de nivelul Fermi și deci apare un amestec important de tip s — f. În cazul aliajului AuV [320, 321], $\theta_x \simeq 300\text{K}$. La temperaturi mai mari de $\sim 70\text{K}$ se observă o comportare Curie-Weiss, deci în sensul Hartree-Fock, aliajul este magnetic. La tem-

perături mai joase de 50 K susceptivitatea magnetică urmează o lege în T^2 (fig. VII. 43)

$$\chi(T) = \chi(0) [1 - AT^2]. \quad (\text{VII. 13.25})$$

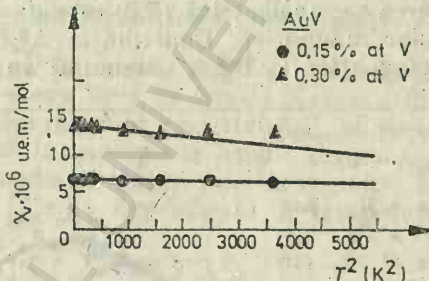
Dependența de temperatură de forma (VII. 13.25) se observă în domenii limitate de temperatură și pentru alte aliaje. În toate aceste cazuri susceptivitatea magnetică tinde la o valoare constantă la $T = 0$ K, sugerînd că pe măsură ce sistemul se apropie de 0 K este din ce în ce mai puțin magnetic, comportare reliefată și prin dependența de temperatură a momentului magnetic efectiv [320].

Această ipoteză a susceptivității constante, concordă cu previziunile stării de bază singlet analizată în paragraful VII.13.5, $\chi(0) = \frac{\mu_0 \mu_B^2}{k_B T_K}$ pentru $S = 1/2$. Ținînd seama de relația (VII. 13.24) pentru $T = 0$ K rezultă

$$\chi(0) = \frac{\mu_0 \mu_{ef}^2 \mu_B^2}{3k_B \theta_x}, \quad (\text{VII.13.26})$$

unde $\theta_x \simeq \theta_\chi$, deoarece deviațiile de la legea Curie-Weiss nu sînt importante. Astfel θ_x și θ_χ măsoară T_K .

Fig. VII. 43. — Dependența de temperatură (T^2) a susceptivității magnetice la aliaje AuV ($\times 4\pi \cdot 10^{-3}$ m³/kmol).



Valorile μ_{ef} pot da indicații privind valabilitatea modelului ionic pentru aliajele diluate. Prezintă în figura VII. 44 unele rezultate experimentale comparativ cu valorile μ_{ef} ce caracterizează ionii liberi respectivi

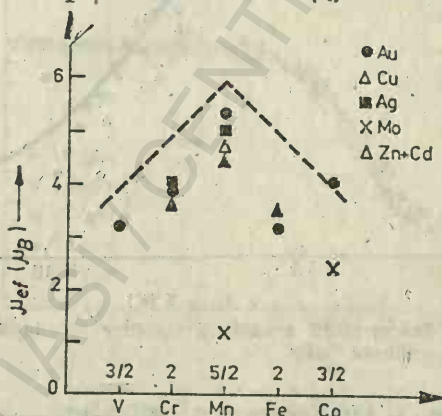


Fig. VII. 44. — Valorile momentelor efective ale ionilor elementelor de tranziție 3d în diferite matrice metalice

(linie întreruptă) [322]. Aceste valori sînt mai mici decît cele observate în cazul ionilor liberi (cu $\sim 20\%$) evidențînd că modelul ionic nu poate descrie corespunzător comportarea acestor impurități. Această conclu-

zie este în acord cu calculele lui Yosida și Okiji [282] privind importanța cuplajului $s - d$ asupra valorilor momentelor magnetice. Loram și colab. [323] arată că pentru aliajele AuFe magnetizarea poate fi exprimată prin funcții de tip Brillouin, comportare prevăzută de relația (VII.4.11) factorul g variind cu temperatura.

Măsurătorile de căldură specifică evidențiază de asemenea prezența unei tranziții magnetice-nemagnetice la scăderea temperaturii. Tranziția de la o valoare bine definită a spinului, la situația nemagnetică este legată de apariția unei anomalii mari în căldura specifică. Dacă spinul impurității „dispare” la $T = 0$, modificarea entropiei sistemului este:

$$\Delta S_e = \int_0^\infty \frac{C_v(T)}{T} dT = k_B \ln(2S + 1). \quad (\text{VII.13.27})$$

Prezentăm în figura VII.45 dependența de temperatură a căldurii specifice a impurității $\Delta C/c$ în cazul aliajelor CuCr [324]. Evaluarea ariei de sub curbă conduce la $\Delta S_e = R \ln 4$, ce corespunde unui spin $S = 3/2$ la temperaturi ridicate. Efectul este proporțional cu concentrația, fapt ce evidențiază că nu este rezultatul interacțiilor între impurități.

Puterea termoelectrică (PT) este de asemenea sensibilă la prezența impurităților magnetice. Contribuția $\Delta S_e(T)$ a impurităților magnetice sau slab magnetice la PT a sistemului apare în general sub forma unui

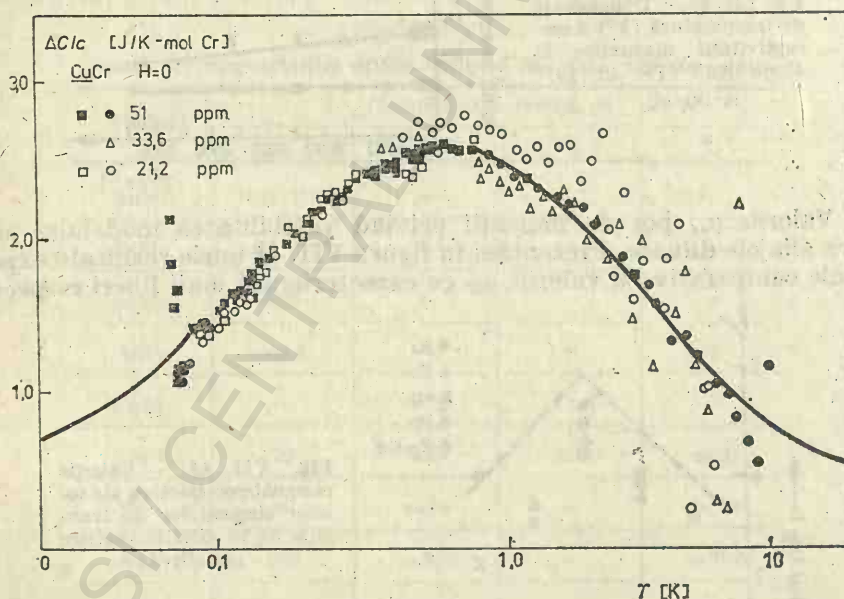
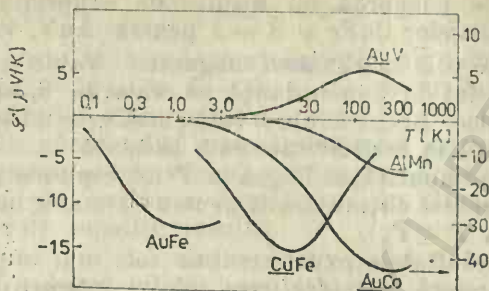


Fig. VII.45. — Dependența de temperatură a căldurii specifice la aliajele diluate CuCr .

virf larg al cărui centru definește o temperatură θ_s . Această contribuție poate fi atât negativă cât și pozitivă, fiind proporțională cu $\frac{d\eta(\epsilon)}{d(\epsilon)} \Big|_{\epsilon=\epsilon_F}$; semnul acesteia depinde de poziția nivelului legat virtual în raport cu

ϵ_F . Modelul Nagaoka prezice un vîrf în variația cu temperatura a lui $\Delta s_c(T)$ simetric față de T_K . Ca exemplu prezentăm în figura VII. 46 variația cu temperatura a puterii termoelectromotoare ale aliajelor AuFe, CuFe, AuCo și AlMn [262].

Fig. VII. 46. — Variația cu temperatura a puterii termoelectrice la unele aliaje diluate AuFe, CuFe, AuCo, AlMn și AuV.



Minime pronunțate în dependența de temperatură a rezistivității pot fi observate pentru impuritățile de tranziție $3d$ sau ceriu. La temperaturi mai joase ca θ_p rezistivitatea crește, însă aceasta nu va depăși limita unitară $\rho(0)$. Aceasta corespunde pentru o deplasare de fază de $\pi/2$ și este valoarea teoretică maximă pentru împrăștierea undei s , $\rho(0) = \frac{8m_e c \epsilon_0}{ne^2 \eta(\epsilon_F)}$.

O asemenea saturație se observă în cazul aliajelor la care minimul lui ρ nu depășește, ca localizare cîteva zeci de grade Kelvin. Prezentăm în figura VII. 47 rezultatele măsurătorilor rezistivității la unele aliaje CuFe [325]. Valoarea măsurată la care poate apare starea cvasilegată este estimată la 16K. Dacă se studiază mai în detaliu regiunea în jurul a 0 K se poate pune în evidență [326] o dependență de temperatură a lui ρ_s de forma

$$\rho_s(T) = \rho(0) \left[1 - \alpha \left(\frac{T}{\theta_p} \right)^2 \right], \quad (\text{VII.13.28})$$

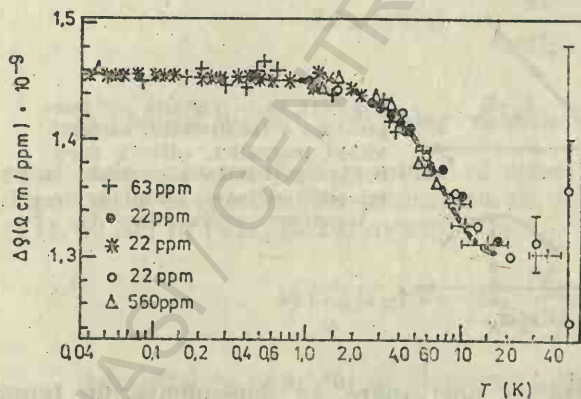


Fig. VII. 47. — Variația cu temperatura a rezistivității la aliajele diluate CuFe, în domeniul temperaturilor scăzute.

unde $\rho(0)$ este limita la temperatură $T = 0$ K iar θ_p este determinat experimental. Pentru această situație $\theta_p \approx 24$ K.

Variații cu temperatura ale rezistivității, la început de forma în T^2 iar apoi în T , se pot observa și la alte sisteme. În cazul aliajelor AuV [320,

321] temperatura $\theta_0 \simeq 290$ K, iar în cazul aliajelor YCe [318], $\theta_0 \simeq 40$ K. Valoarea limită $\rho(0)$ nu poate fi obținută în cadrul teoriei lui Kondo. Comparînd-o cu limita unitară $\rho'(0)$ în cazul impurităților $3d$ de spin S , limita unitară este modificată și ia forma [327] $\rho'(0) = 2S\rho(0)$. Valorile calculate concordă cu rezultatele experimentale admitînd $S = 3/2$ în cazul aliajelor CuFe și $S = 1$ pentru AuV , valori similare pentru S fiind obținute prin măsurători magnetice. Valorile θ_0 deduse din relația (VII. 13.28) sînt în concordanță cu valorile θ_x determinate din măsurători magnetice. Această observație întărește ideea conform căreia anomalia observată în rezistivitate este asociată cu diminuarea contribuției magnetice a impurității. Legea în T^2 corespunde unei comportări ce nu e singulară și este obținută atît pentru sistemele nemagnetice cît și cele magnetice (la $T < T_K$).

Rezultatele experimentale cele mai importante obținute în ultimii ani se referă la *evidențierea rolului interacțiilor magnetice asupra rezistivității* în domeniul temperaturilor joase. Experiențe utilizînd aliaje foarte diluate au arătat că comportarea „logaritmică” anormală atribuită anterior problemei Kondo [273] apare ca rezultat al *efectului interacțiilor magnetice și nu al efectului Kondo*.

Tranziția între starea magnetică și cea nemagnetică este lină și lărgită de fluctuații. Temperatura caracteristică T_K este funcție de $\mathcal{J}\eta(\epsilon_F)$. Deoarece acest parametru depinde de aliaj se poate imagina că „efectul Kondo” nu e „localizat” numai la temperaturi joase și ca atare anumite aliaje care sînt nemagnetice la temperatura camerei ar putea fi magnetice la temperaturi superioare acestora.

Modelul fluctuațiilor de spin (vezi paragraful VII. 14) conduce la aceleași concluzii calitative și anume „dispariția” momentului magnetic la temperaturi joase, anomalii în căldura specifică și proprietățile de transport, la trecerea prin temperatura de tranziție, dintr-un punct de vedere fizic diferit. Pentru un tip de măsurători putem asocia o temperatură caracteristică legată într-o măsură oarecare cu temperatura Kondo. În acord cu discuția anterioară rezumăm în figura VII. 48 tipurile

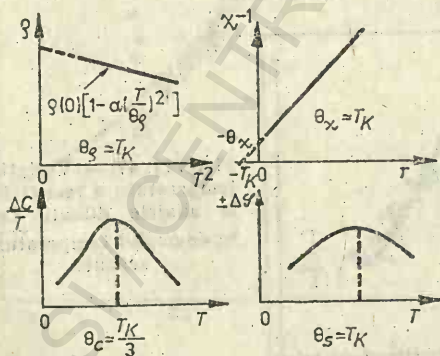


Fig. VII. 48. — Variația cu temperatura a rezistivității, susceptibilității magnetice, căldurii specifice și puterii termoelectrice, la temperaturi joase. Modul de determinare a valorilor T_K .

specifice de anomalii [261] ce pot apare în dependența de temperatură a rezistivității, susceptibilității magnetice, căldurii specifice și puterii termoelectrice și temperaturile ce le caracterizează, temperaturi asociate cu temperatura Kondo.

Să urmărim modul în care T_K depinde de tipul de impuritate introdusă în rețea. Schrieffer [327] a subliniat că $\mathcal{J}$ pare să provină

din interacția rezonantă între componenta d a funcțiilor de undă ale electronilor de conducție și stările d localizate ale impurității decât din interacția undei s cu starea d . Cei n electroni $3d$ ai impurității se presupun că ocupă nivelele d permise în acord cu legea Hund, astfel că spinul localizat va fi $S = \frac{n}{2}$ pentru $n \leq 5$ și $\frac{(10 - n)}{2}$ pentru $n \geq 5$. Cei n_n electroni

neperechi intră în orbitalele d , numerele cuantice magnetice ale momentului orbital fiind $m_1 = L$, $m_2 = L - 1$, $m_3 = L - 2 \dots$ starea fundamentală a impurității neperturbate fiind o stare proprie a operatorului total L^2 . Schrieffer subliniază că în aceste condiții numai electronii de conducție avînd numărul cuantic magnetic m al undei d , similar cu al unui orbital d al impurității, unocupat, pot prezenta împrăstieri de schimb spin-spin de tip Kondo. În aceste condiții rezultă

$$\frac{\mathcal{J}_m}{N} = - \frac{|\mathcal{V}|^2}{|\epsilon_m|} \frac{1}{2S} \frac{\mathcal{U}}{\epsilon_m + \mathcal{U}}, \quad (\text{VII.13.29})$$

unde $\mathcal{U}$ și $\mathcal{V}$ sînt analoge cu integralele Coulomb și respectiv parametrul de amestec $s - d$ în modelul Anderson (pentru un orbital). Constanta de schimb $\mathcal{J}_m$ este analoagă cu $\mathcal{J}$. Se presupune că energia necesară pentru a „scoate” un electron de la un orbital d unocupat și a-l așeza pe suprafața Fermi, $-|\epsilon_m|$ este independentă de m . Dacă $\epsilon_m \simeq -\mathcal{U}/2$, în cazul cînd nivelul legat virtual este îngust, poate să apară un moment localizat dacă

$$\frac{\mathcal{J}_m \eta(\epsilon_F)}{N} = - 2\eta(\epsilon) \frac{|\mathcal{V}|^2}{n_n |\epsilon_m|}, \quad (\text{VII.13.30})$$

unde $n_n = 2S$ reprezintă numărul de electroni neperechi. Ținînd seama de relația (VII.12.53') avem

$$|\mathcal{J}_m| \eta(\epsilon_F) = \frac{2\Gamma}{n_n \pi |\epsilon_m|}. \quad (\text{VII.13.31})$$

Daybell și Steyert [261] aleg valorile $\frac{\Gamma/2}{|\epsilon_m|}$ astfel încît să descrie rezultatele experimentale și admit că acest raport este constant pentru impuritățile magnetice din prima serie de tranziție $3d$. Înlocuind relația (VII.13.31) în (VII.13.13) avem

$$\ln(T_K/T_F) \simeq - \pi n_n \frac{|\epsilon_m|}{2\Gamma}. \quad (\text{VII.13.32})$$

Admițînd că numărul de electroni neperechi crește de la $n_n = 2$ în Ti la $n_n = 5$ în Mn și apoi scade la $n_n = 2$ în Ni, relația (VII.13.32) descrie bine dependența temperaturilor Kondo de tipul de impuritate introdus în matricea de Au și Cu, pentru $(\Gamma/2)/|\epsilon_m| \simeq (0,306 - 0,309)$ (fig. VII.49). Valorile T_K obținute din măsurătorile experimentale sînt redată în tabelul VII.3. Acordul bun cu modelul propus permite a conchide că

ideea emisă de Schrieffer conform căreia aliajele ce sînt nemagnetice la temperaturi normale, le poate fi asociată o temperatură Kondo ridicată, pare corectă.

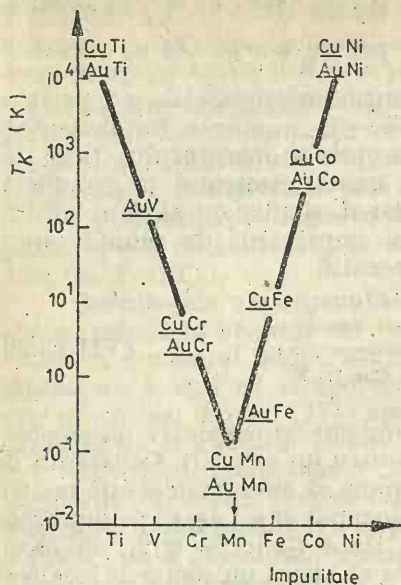


Fig. VII. 49. — Temperaturile Kondo T_K determinate experimental. Prin linie plină s-a reprezentat relația (VII. 13.32).

aliajul este suficient de „diluat”. Dacă avem o concentrație finită de impurități, pot apare corelații între impurități. Experimental [331, 332] s-au evidențiat, pentru această situație două tipuri de efecte: (a) temperatura Kondo, T_K , caracteristică pentru o impuritate, este modificată ca rezultat al prezenței altor impurități; (b) la temperaturi suficient de joase, apar interacții de schimb între impurități, energia stării fundamentale fiind modificată.

Influența interacțiilor între impurități asupra temperaturii Kondo a fost studiată de Suhl [333], Béal-Monod și Matho [334, 335], Sato și Nagaoka [336]. Vom prezenta în cele ce urmează unele rezultate obținute de Matho și Béal-Monod [335]. Aceștia examinează modificările în matricea de împrăștiere a perechii de impurități magnetice cuplate prin interacția $\mathcal{H}_{ad} = -\mathcal{J}_1(\mathbf{R})\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2$ comparativ cu împrăștierea de către impuritatea izolată. Efectul împrăstierii coerente pare a fi neglijabil. Temperatura Kondo T_K scade comparativ cu cea caracteristică unei impurități izolate, T_{K_0} . Pentru $|\mathcal{J}_1(\mathbf{R})| > k_B T_{K_0}$ se obține $T_K = 0$ pentru perechea cuplată antiferomagnetic, în timp ce pentru o pereche cuplată feromagnetic $T_K \propto k_B T_{K_0}^2 / \mathcal{J}_1(\mathbf{R})$. Autorii estimează concentrația critică $\bar{c}$; pentru $c > \bar{c}$ sistemul se apropie de o stare colectivă avînd o temperatură de ordine $T_K \propto k_B T_{K_0}^2 / \mathcal{J}_1(\mathbf{R})$. În acest caz temperatura Kondo T_{K_0} își pierde semnificația. În cazul cînd $c < \bar{c}$, temperatura de ordine $\langle T_c \rangle$ nu are semnificație. Prezentăm în tabelul VII. 4 concentrațiile critice pentru unele aliaje diluate [335]. S-a notat prin θ temperatura Curie paramagnetică iar $\gamma = \mathcal{J} \eta(\epsilon_F)$. Narath și Gossard [337] și Saint Paul și colab. [338] au evidențiat că în

Să analizăm unele rezultate obținute în studiul rezistivității în cazul aliajelor diluate și a influenței presiunii asupra comportării acestora. În acord cu rezultatul lui Hamman [291] în limita unitară determinată de Schrieffer [327] și generalizată de Fischer [328] ea să includă împrăștierea potențială presupunînd S, δ_v, ρ_0 constante, rezistivitatea are forma unei curbe universale $\rho = f(T/T_K)$. Valoarea de saturație $\rho_{\text{spin}}(T=0\text{ K}) = 2S\rho_0 \cos^2 \delta_v$. Experiențele lui Schilling și Holzapfel [329] confirmă existența unei curbe universale $\rho_{\text{spin}} = f(T/T_K)$ în problema Kondo.

B. Influența interacțiilor între impurități

Efectul Kondo a fost analizat considerînd o singură impuritate magnetică în metal. Efectul celorlalte impurități asupra proprietăților macroscopice ale aliajelor diluate se presupune proporțional cu concentrația. Aproximația este corectă numai în situația în care

cazul sistemului AuFe , T_K crește cu apariția interacției între perechi. După Matho și Béal-Monod explicația acestui fapt nu poate fi găsită în modelul de interacție $s - d$.

TABELUL VII. 4

Concentrația critică pentru unele aliaje diluate Kondo

Aliajul	μ_{ef}	θ , K	S_{ef}	$(1/\gamma)_{ef}$	$\bar{c}$, % at
CuMn	4,44	0,01	1,8	-16,0	$3 \cdot 10^{-1}$
CuCr	3,60	1,30	1,4	-11,1	$2 \cdot 10^{-2}$
CuFe	3,40	30	1,3	-8,0	$3,2 \cdot 10^{-1}$
AuCr	4,20	1,00	1,65	-11,0	$2 \cdot 10^{-2}$
AuFe	3,25	0,40	1,20	-11,9	$1,5 \cdot 10^{-2}$

Matho și Béal-Monod [334] au analizat influența interacțiilor unei perechi de impurități asupra rezistivității aliajelor diluate, plecând de la faptul experimental că deviația relativă a coeficientului de transport, comparativ cu limita lui ideală, crește la început proporțional cu c/T . Dependența de c/T este atribuită variației probabilității p_0 de a găsi o impuritate izolată în lungimea de corelație a perechii $R(T)$, care în cazul interacției RKKY este proporțională cu $T^{-1/3}$.

Sato și Nagaoka [339] au studiat stările legate ale electronilor de conducție datorită perechii de impurități magnetice ce interacționează. Energia de legătură depinde de distanța între impurități și de interacțiile de schimb între acestea. Deși rezultatele prezintă anumite trăsături nefizice, consecință a aproximațiilor folosite, conduc la o interpolare rezonabilă din punct de vedere calitativ între unele cazuri limită, pentru care au fost obținute rezultate exacte.

Smith și colab. [340, 341] folosind teoria lui Larkin și colab. [342] au studiat influența interacțiilor magnetice asupra proprietăților fizice ale unor aliaje diluate ZnMn și AuMn . Dependența de temperatură a susceptivității magnetice poate fi analizată utilizând o relație de tip Curie-Weiss modificată (VII. 13.24) în care atit constanta Curie cât și θ depind de concentrația c în impurități. Valorile $\theta(c)$ scad odată cu creșterea concentrației, fiind $\theta \approx 0,28$ K în jurul unui conținut de Mn de 100 ppm apoi cresc liniar cu concentrația $\theta_c = 0,25 + 1,09 \cdot 10^{-3} c$ K/ppm.

Datele experimentale evidențiază chiar în aliaje foarte diluate, efecte ale interacțiilor ce fac dificilă interpretarea rezultatelor ținând seama numai de efectul Kondo.

Momentul efectiv pe atom de mangan [340, 341] crește cu creșterea conținutului de Mn, în matricea de Zn, respectiv a interacțiilor în sistem (fig. VII. 50) reflectând complexitatea problemei. Momentele efective ale atomilor de vanadiu în matricea de aur sînt de asemenea mai mari, pe măsură ce conținutul de vanadiu crește [320]. Susceptivitatea magnetică urmează o dependență de temperatură asemănătoare cu cea descrisă de relația (VII. 13.24).

Pentru a analiza o variabilă magnetică funcție de concentrația în impurități, în mod obișnuit, este posibil ca să dezvoltăm această varia-

bilă în funcție de concentrație. Această dezvoltare are semnificație numai dacă numărul termenilor în dezvoltare este mai mic ca numărul de concentrații măsurate. Doi sau trei termeni pare să fie numărul maxim pentru a

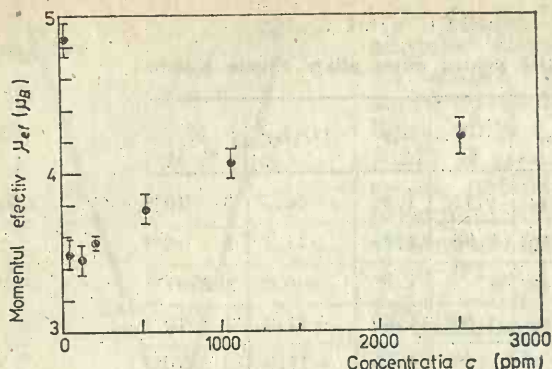


Fig. VII. *50. — Dependența de concentrație a momentelor efective ale atomilor de mangan în matrice de zinc.

avea precizia datelor și a putea astfel interpreta rezultatele. Aceasta este valabilă numai pentru concentrații de impurități destul de scăzute ($c \ll 1\%$ at). Atunci o variabilă magnetică $\mathfrak{V}(c, T)$ — care poate fi susceptivitatea sau magnetizarea — poate fi scrisă

$$\mathfrak{V}(c, T) = \mathfrak{V}_0(T) + c\mathfrak{V}_1(T) + c^2\mathfrak{V}_2(T), \quad (\text{VII. 13.33})$$

unde $\mathfrak{V}_0$ obișnuit reprezintă contribuția matricii, $\mathfrak{V}_1(T)$ depinde de c (concentrații foarte mici) și poate fi interpretat ca termenul ce caracterizează o impuritate, iar $\mathfrak{V}_2(T)$ reprezintă efectul interacțiilor și care modifică comportarea unora dintre impurități. Real, nici o impuritate într-un aliaj avînd concentrația diferită de zero, nu poate fi considerată ca „izolată”. Trebuie să ne imaginăm o distribuție a caracteristicilor magnetice, fiecare impuritate comportîndu-se în acord cu vecinătatea ce o are.

VII.14. Fluctuații de spin

VII.14.1. Modelul fenomenologic

În paragraful VI. 7.2, am arătat că susceptivitatea paramagnetică a unui metal real este amplificată prin $\alpha = [1 - \mathcal{U}\eta(\epsilon)]^{-1}$ comparativ cu valoarea calculată în modelul unui electron. În cazul paladiului, de exemplu, factorul de amplificare $\alpha \simeq 10$ [343], banda d a acestuia fiind apropiată de pragul instabilității, în raport cu starea feromagnetică. Funcția reprezentînd susceptivitatea statică nelocală $\chi(r, 0)$ măsurată printr-un ion de fier „izolat” are o exindere spațială de ordinul $(6 - 10) \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ($6 - 10$) Å [344]. Comportarea magnetică descrisă mai sus este oarecum asemănătoare cu cea a unui sistem feromagnetic, la temperaturi ușor mai ridicate ca punctul Curie, domeniul de temperatură în care se păstrează o ordine magnetică incipientă.

Să considerăm un atom de Ni introdus într-o matrice de Pd. Acesta nu are un moment localizat, chiar la 0 K, dar prezența nichelului va modi-

fica polarizarea matricii gazdă (a paladiului) în apropiere de ionul impuritate [345]. Un asemenea aliaj este cunoscut sub numele de sistem avind susceptivitatea magnetică *amplificată prin schimb*. Trăsătura dominantă a modelelor ce consideră amplificarea prin schimb, o constituie modalitatea în care sînt incluși termeni de interacție Coulomb intraatomică.

Pentru a discuta modelul fluctuațiilor de spin, vom analiza pentru început susceptivitatea dinamică $\chi(k, \omega)$, ce caracterizează răspunsul liniar al sistemului, la un cîmp magnetic extern $B(k, \omega) = \mu_0 H(k, \omega)$. Să presupunem că în matricea a cărei susceptivitate magnetică este amplificată prin schimb, vom avea o distribuție de momente magnetice mici $\mu_i = g\mu_B S_i$, unde S_i reprezintă spinul acestora. Potențialul de schimb asociat fiecărui spin, în aproximația Hartree-Fock este

$$\mathcal{V}_i = \mathcal{U}_{ef} S_i. \quad (\text{VII. 14.1})$$

Acțiunea potențialului $\mathcal{V}_i$ în pozițiile atomice poate fi reprezentată printr-un cîmp intern H_i , paralel cu momentul magnetic μ_i . Transformata Fourier este

$$\mu_i = \sum_k \mu_k \exp(-i k R_i), \quad (\text{VII. 14.2})$$

unde

$$\mu_k = \chi_k H_k^i. \quad (\text{VII. 14.3})$$

Admițînd (similar cu modelul de bandă), că apariția momentelor mici depinde de balanța între energia de schimb (potențială) și energia cinetică asociată cu lărgimea benzii avem

$$\Delta E = \frac{1}{2} \sum_k \mu_0 \mu_2 \left(\frac{1}{\chi_k^0} - \frac{\mathcal{U}_{ef}}{2\mu_0 \mu_B^2} \right), \quad (\text{VII.14.4})$$

unde χ_k^0 reprezintă susceptivitatea pe atom, neglijînd schimbul, în descrierea Hartree-Fock.

Un sistem caracterizat printr-o susceptivitate amplificată prin schimb (SAS) implică $\Delta E > 0$, deci

$$\frac{1}{\chi_k} = \frac{1}{\chi_k^0} - \frac{\mathcal{U}_{ef}}{2\mu_0 \mu_B^2} > 0 \quad (\text{VII.14.5})$$

pentru orice valoare k .

Condiția (VII. 14.5) este valabilă dacă interacția de schimb Coulomb $\mathcal{U}_{ef}$ nu e prea mare. În cazul unui asemenea sistem momentele magnetice mici sînt metastabile, în sistem apar fluctuații, în anumite situații fiind realizată condiția pentru apariția momentului magnetic. Aceste fluctuații nu pot fi excitații elementare bine definite, deoarece prin ipoteză sistemul este paramagnetic, deci $1/\chi_k > 0$ pentru toate valorile k . Spectrul „unde de spin” poate corespunde polilor de joasă frecvență a susceptivității χ

$$\chi_k = \frac{\chi_k^0}{1 - \chi_k^0 \frac{\mathcal{U}_{ef}}{\mu_0 \mu_B^2}}. \quad (\text{VII.14.6})$$

Dacă factorul de amplificare Stoner *) $\alpha = [1 - \mathcal{U}_{ef}\eta(\epsilon_F)]^{-1}$ este însă suficient de mare, într-un domeniu restrîns de frecvențe, pot fi excitate „unde de spin” virtuale. Un electron se poate afla în cîmpul efectiv al unei „unde de spin virtuale” cuplează cu aceasta și o amortizează. Astfel de „unde de spin” cu timp de viață finit sînt adesea numite *paramagnoni*. Cuplajul între excitațiile unui electron de energie joasă cu paramagnonii conduce la o masă efectivă mărită, care se va manifesta sub forma unei densități ridicate a stărilor. Efectul acestui cuplaj poate fi studiat în același mod ca și cuplajul obișnuit electron-fonon, adăugînd însă la energia electronului corecția impusă de cîmpul local, consecință a polarizării de spin a metalului sau impurității prin paramagnoni. Spunem în acest caz că excitația unui electron în banda d este „îmbrăcată” în „haină” paramagnonică.

Fluctuațiile de spin pot fi *omogene*, caracteristice unui metal omogen, apropiat de starea de instabilitate, sau *localizate* pe anumite impurități, unde aproape că este îndeplinită condiția pentru formarea momentului localizat. În acest caz, neomogenitățile spațiale ale cîmpului efectiv de schimb, produc fluctuații în densitatea de spin locală, în vecinătatea celei impurități, de amplitudine mare comparativ cu amplitudinea în matricea gazdă. În cele ce urmează vom analiza în principal fluctuațiile de spin localizate.

Pentru a caracteriza stabilitatea fluctuației de spin, vom introduce un *timp al fluctuației de spin sau timp de viață* τ . Acest timp caracterizează durata de viață a unei stări de spin date pe impuritate

$$\tau \propto \frac{\pi \eta_d(\epsilon_F)}{1 - \mathcal{U} \eta_d(\epsilon_F)}. \quad (\text{VII.14.7})$$

Timpul de viață al unui electron pe nivelul energetic al impurității depinde de lărgimea stării legate virtual $\tau_0 \propto \frac{\hbar}{\Gamma/2}$. În prezența unei interacții Coulomb $\mathcal{U}$, electronul pe starea d , are tendința de a împiedica ocuparea simultană a acestei stări de către electronul avînd spin opus, deci există tendința de a fi însoțit de o gaură de spin opus. Această va avea ca efect creșterea memoriei spinului impurității. În acest caz fluctuația de spin localizată poate fi reprezentată prin o împrăștiere repetată a unui electron și a unei găuri de spin opus, de către impuritate, timpul τ caracterizînd timpul de viață. Dacă $\mathcal{U} \eta_d(\epsilon_F) \rightarrow 1$, în acord cu relația (VII.14.7) $\tau \rightarrow \infty$ și astfel apare o stare de spin cu durată de viață infinită, deci vom avea un moment localizat.

Să vedem care este legătura acestei descrieri cu modelele Anderson și Kondo. În modelul Anderson impuritatea va ocupa nivelele de energie $\epsilon_{\uparrow} = \epsilon_0 + \mathcal{U}$ și $\epsilon_{\downarrow} = \epsilon_0$. Efectul corelațiilor, materializat prin $\mathcal{U}$, poate fi descris în funcție de saltul electronului între impurități și banda de conducție. Impuritatea poate avea zero, unu sau doi electroni pentru un anumit interval de timp. Timpul τ^{-1} în care impuritatea este dublu ocupată poate fi dat, de exemplu, de $(\Gamma/2)/(\epsilon_0 + \mathcal{U})$. Efectele de corelație pot fi descrise și folosind o singură particulă, energia de corelație în acest caz fiind înlo-

*) În cazul cînd $\chi_k^0 = \mu_0 \mu_B^2 \eta(\epsilon_F)$ (relația (VI.5.24)) $\chi_k = \frac{\chi_k^0}{1 - \mathcal{U}_{ef} \eta(\epsilon_F)} = \chi_k^{0\alpha}$.

cuită printr-o energie potențială și popularea stărilor proprii se obține prin integrarea pînă la nivelul Fermi [269]. Pentru o energie de corelație mare, posibilitatea de a avea o stare dublu ocupată este redusă, astfel că impuritatea va fi din ce în ce mai mult timp într-o stare în care are un electron și astfel apare o interacție de tip $s-d$ între acest electron localizat și stările benzii de conducție. Salturile în, sau în afara acestuia modifică interacțiile (asemănător cu modelul Hubbard). Durata de viață a stării este importantă în caracterizarea proprietăților magnetice. Aproximația HF prezice un moment atunci cînd durata de viață este infinită. Dacă timpul caracteristic fluctuațiilor termice este mai mare ca τ , durata de viață a fluctuației de spin localizate, impuritatea este nemagnetică. Astfel, fluctuațiile în saltul electronilor nu pot fi observate experimental pentru $\hbar/k_B T < \tau_m$ unde τ_m reprezintă o durată de viață finită a unei stări. Aproximația HF este corectă dacă $k_B T > \hbar/\tau_m$.

În modelul Anderson $\tau_m^{-1} \propto (\Gamma/2)/(\mathcal{U} + 4\mathcal{J})$, τ_m crescînd cu raportul $(\mathcal{U} + 4\mathcal{J})/(\Gamma/2)$. În modelul $s-d$ parametrul care caracterizează durata de viață este $\mathcal{J}_{ef}\eta(\epsilon_F)$. Pentru valori mici $\mathcal{J}_{ef}$, τ_m se presupune lung, acesta descreșcînd cu mărimea constantei de cuplaj. La temperaturi mai mici ca $\hbar/k_B \tau_m$ impuritatea poate fi privită ca nemagnetică, dacă timpul de viață al polarizării este mai mic ca timpul necesar a alinia spinul prin cîmpul extern.

Modelul fluctuațiilor de spin localizate consideră [346] că apariția magnetismului este rezultatul unei competiții între fluctuațiile termice și fluctuațiile de spin localizate. Pentru a caracteriza acestea vom defini o temperatură caracteristică fluctuațiilor de spin T_{fs}

$$T_{fs} = \frac{\hbar}{\tau k_B}. \quad (\text{VII.14.8})$$

Atît timp cît fluctuațiile termice sînt mai lente ca τ ($T < T_{fs}$) impuritatea este nemagnetică, în timp ce dacă $T \gg T_{fs}$ apare un moment magnetic. Acest rezultat nu poate fi obținut în aproximația fazelor distribuite în mod aleator în care se consideră că timpul de viață $T_{fs} \rightarrow \infty$ dacă $\eta_a(\epsilon_F) = 1$. Putem să ne imaginăm însă că timpul de viață al unei fluctuații de spin localizate va fi ∞ numai dacă $\eta_a(\epsilon_F) \rightarrow \infty$.

Ipoteza de mai sus, conduce la asimilarea temperaturii T_{fs} cu temperatura Kondo T_K și la a admite că nu există o diferență fundamentală între starea nemagnetică obținută la $T \ll T_K(T_{fs})$ și starea nemagnetică în sensul Hartree-Fock. Schrieffer [327] a emis ipoteza că sistemele care experimental sînt nemagnetice, sînt sistemele care au valori T_K ridicate. Conform acestei supoziții dispăre clasificarea în sisteme magnetice și nemagnetice, formulată anterior. Orice sistem poate să prezinte una din cele două caracteristici funcție de temperatura la care acesta este studiat.

Atît modelul Kondo cît și teoria fluctuațiilor de spin localizate iau în considerare dependența de temperatură anormală a momentului magnetic, încercînd să justifice temperaturile caracteristice T_K și T_{fs} . Cele două modele descriu în mod corespunzător realități fizice numai în domenii limitate ale parametrilor. Astfel modelul $s-d$ este valabil dacă $(\mathcal{U} + 4\mathcal{J})/(\Gamma/2) \gg 1$, în timp ce modelul FSL poate fi folosit pentru $(\mathcal{U} + 4\mathcal{J})/(\Gamma/2) \ll 1$, adică numai în cazul regimului nemagnetic. Argumente privind valabilitatea celor două modele pentru situațiile particulare menționate pot fi formulate și în alt mod. Cele două modele sînt caracterizate printr-un

timp al fluctuației de spin caracteristic. În modelul FSL acesta reprezintă timpul τ_{fs} , determinat prin corelațiile $d - d$ la poziția impurității. În modelul $s - d$ acesta reprezintă timpul τ_K al corelațiilor $s - d$.

Conform ipotezei lui Schrieffer τ_{fs} și τ_K sînt fie corelate, fie identice, deși acestea sînt formulate folosind limbaje diferite. În acest caz natura tranziției cît și starea nemagnetică la temperaturi joase este similară în ambele situații. Analiza datelor experimentale pledează pentru această ipoteză. Astfel, în acord cu (VII. 14.7) temperaturile T_K și T_{fs} sînt apropiate și variază în același mod.

Cele două modele sînt formulate astfel încît să confere descrieri diferite ale comportării nemagnetice, la temperaturi joase. Din punctul de vedere al modelului $s - d$, starea nemagnetică este rezultatul compensării spinului impurității (bine definit la temperaturi ridicate) de către gazul electronic. Deși diferitele variante prevăd diferite lungimi de coerență a polarizării în jurul impurității, toate variantele modelului presupun că compensarea are loc în afara celulei impurității, în gazul electronic ce o înconjoară. Pe de altă parte conceptul FSL consideră impuritatea ca nemagnetică la $T = 0$ cu $S = 0$ și deci nu se presupune apariția de corelații între spini în gazul electronic ce o înconjoară.

În analiza modelului fluctuațiilor de spin localizate putem distinge două situații: (a) fluctuații de spin localizate rapide [347] corespunzînd limitei magnetismului slab; (b) fluctuații de spin lente, corespunzînd limitei magnetismului puternic [348].

Descrierile matematice, în principal au încercat să explice în cadrul acestui model, dependența de temperatură a rezistivității electrice, proprietățile magnetice rezultînd în strînsă corelație cu această analiză.

VII.14.2. Modelul fluctuațiilor de spin localizate

Modelele matematice dezvoltate în teoria fluctuațiilor de spin localizate pleacă de la un hamiltonian, mai apropiat de descrierea fizică a aliajelor, comparativ cu cele discutate anterior. Să considerăm pentru început aliaje binare ale elementelor de tranziție ca $RhFe$, $IrFe$, $PtFe$, $PdNi$. Acestea par să fie descrise mai bine de modelul Wolff. Aliajele de tip $AlMn$, $AuMn$ și în general aliajele prezentînd un minimum în rezistivitate pot fi descrise mai bine de hamiltonianul Anderson care include un orbital d în adiție la stările k ale metalului gazdă.

Modelul fluctuațiilor de spin a fost propus de Lederer și Mills [349] pentru a explica variația cu T^2 a rezistivității aliajelor diluate $PdNi$ și în general la aliajele diluate ale metalelor de tranziție avînd impurități aproape magnetice, în care atît impuritatea cît și matricea gazdă au o structură electronică asemănătoare, interferența între împrăștierea potențială și împrăștierea prin fluctuații de spin fiind neglijată. Ulterior modelul a fost extins și la alte tipuri de aliaje.

Rezistivitatea în modelul FSL rezultă ca urmare a împrăstierii electronilor de conducție prin cuasi-bozoni (FSL). Mecanismul de împrăstiere poate fi privit din două puncte de vedere:

1). Electronii de conducție sînt împrăștiati prin orbitalul d ce prezintă o structură internă (cu spin $\uparrow$ sau $\downarrow$) un timp finit τ_{fs} . Aceasta cere ca la temperaturi mai mari ca $T_{fs} = \frac{\hbar}{\tau_{fs} k_B}$ (unde fluctuațiile termice devin mai rapide decît fluctuațiile de spin localizate) să apară un termen

logaritmice în dependența de temperatură a rezistivității, caracteristic împrăștierei cu inversarea spinului a electronilor de conducție de către această impuritate magnetică (pentru un timp de ordinul $\tau = \frac{\hbar}{k_B T}$).

Aceasta reprezintă aproximația clasică în analiza efectului Kondo prin flutuații de spin localizate [346, 350].

2) „Obiectele” care sînt împrăștiate de cvasi-bozoni (flutuațiile de spin localizate) cu timp de viață τ_{fs} , sînt electronii rezonanți, adică electronii de conducție care au format o stare legată virtual. Acest punct de vedere este asemănător cu cel dezvoltat de Kaiser și Doniach [351] și Lederer și Mills [349]. Ultimii au considerat că electronii ocupă o bandă îngustă. Se presupune că funcțiile Bloch pot fi approximate bine prin funcții implicînd legături tari. Doi electroni interacționează prin potențialul Coulomb intraatomic numai dacă aceștia ocupă funcții Wannier în aceeași celulă. În consecință luarea în considerare a unei singure benzi permite interacții între electronii cu spin antiparalel.

Susceptivitatea magnetică a aliajului în acest model este dată de

$$\chi_{ai}(q, q', \omega) = \chi(q, \omega) \delta_{kk'} + c \delta \mathcal{U} \frac{\chi(q, \omega) \chi(q', \omega)}{1 - \delta \mathcal{U} \bar{\chi}(\omega)}. \quad (\text{VII.14.9})$$

Am notat prin $\delta \mathcal{U}$ modificarea interacției de schimb intraatomice în celula impurității, c , este concentrația de impurități (% at) iar $\bar{\chi}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_q \chi(q, \omega)$ reprezintă media după vectorul de undă q a susceptivității metalului gazdă.

Ținînd seama de (VII. 14.9), creșterea susceptivității statice datorită impurităților aproape magnetice, comparativ cu susceptivitatea matricei este

$$\frac{1}{c} \frac{\Delta \chi}{\chi} = \delta \mathcal{U} \cdot \chi \cdot \alpha(T) \simeq \frac{\chi}{\chi'} \alpha(T), \quad (\text{VII.14.10})$$

unde $\chi/\chi' > 1$. $\bar{\chi}'$ și $\bar{\chi}''$ reprezintă părțile reale și respectiv imaginare $\bar{\chi} = \bar{\chi}' + i\bar{\chi}''$ ale susceptivității complexe.

Pentru T mai mare ca T_{fs} rezistivitatea depinde aproape liniar de (T/T_{fs}) astfel că $\rho \propto \Delta \chi \cdot T$.

Flutuațiile de frecvență joasă în densitatea de spin, induse prin impurități vor contribui la densitatea stărilor excitate joase ale aliajului și astfel afectează coeficientul căldurii specifice electronice γ . Dacă $\alpha \gg 1$ avem

$$\frac{1}{\gamma} \frac{d\gamma}{dc} = 3 \frac{\eta(\epsilon_F)}{\eta^*(\epsilon_F)} \delta \mathcal{U} \eta(0) \alpha, \quad (\text{VII.14.11})$$

sau ținînd seama de expresia susceptivității magnetice (VII.14.9) avem

$$R = \frac{1}{\gamma} \frac{d\gamma}{dc} \bigg/ \frac{1}{\chi} \frac{d\chi}{dc} = 3 \frac{\eta(\epsilon_F)}{\eta^*(\epsilon_F)}. \quad (\text{VII.14.12})$$

În relațiile de mai sus $\eta^*(\epsilon_F)$ reprezintă densitatea de stări a metalului gazdă determinată din măsurători de căldură specifică, incluzînd efecte de renormare a masei, iar $\eta(\epsilon_F)$ este densitatea de stări la nivelul Fermi al benzii „goale”.

Valorile R estimate folosind atît hamiltonianul Wolff cît și Anderson sînt de ordinul $3/2$, fapt ce este în discordanță cu valorile experimentale [352—356]. Caroli și colab. [357] discută un model mai realist, pe care îl aplică la aliajele de tip $\underline{\text{AlMn}}$ (unde modelul Anderson pare justificat) luînd în considerare degenerarea de ordinul $(2\ell + 1)$ a stării legate virtual și existența cuplajului Hund între orbitale. Se obține, în acest caz, o relație de tipul

$$R = 3/2 (2\ell + 1)^{-1}. \quad (\text{VII. 14.13})$$

Valorile R determinate experimental sînt în bun acord cu relația (VII. 14.13). Autorii evidențiază că, valorile T_K și T_f , par să fie corelate și aproximativ aceleași.

Susceptivitatea la temperaturi joase, este legată [357] de temperatura de fluctuație a spinului

$$\Delta\chi = \frac{2\mu_0 \mu_B^2 c (2\ell + 1)}{\pi k_B T_f}. \quad (\text{VII.14.14})$$

În cazul aliajelor $\underline{\text{AlMn}}$ se estimează $T_f = 500$ K valoare dedusă din măsurători de rezistivitate în acord cu relația

$$\rho = \rho(0)[1 - (T/T_f)^2]. \quad (\text{VII. 14.15})$$

La temperaturi joase sistemul se comportă ca un gaz Fermi normal. Susceptivitatea este independentă de temperatură și căldura specifică este liniară în T .

Modelul fluctuațiilor de spin a fost extins de Rivier și colab. [358, 359] și Fisher [360] în cazul aliajelor izoelectronice folosind un hamiltonian Wolff [247] cît și la aliajele $\underline{\text{AlMn}}$, utilizînd un hamiltonian Anderson [359]. Se obține o curbă universală ce descrie dependența de temperatură a rezistivității, T_f separînd regiunea nemagnetică de cea magnetică. Modelul lui Kaiser-Doniach [351] se bazează pe o aproximație utilizînd teoria perturbațiilor într-un model cu două benzi (electronii de conducție și fluctuații de spin localizate, cuplate prin $\mathcal{J}$). Probabilitatea de tranziție crește cu temperatura și dezvoltarea perturbativă nu mai e valabilă peste o temperatură caracteristică (T_f) așa cum se întîmplă de altfel pentru $T < T_K$ în teoria clasică a efectului Kondo. În amîndouă cazurile secțiunea transversală exactă de împrăștiere și rezistivitatea este limitată de valoarea unitară $\rho(0)$. Modelul lui Rivier-Zlatić [358] poate fi considerat ca un model avînd o singură bandă. Aceasta implică, ca spinii impurității și electronii de conducție să aibă o constantă de cuplaj $\mathcal{J}$ mare ($\mathcal{J}$ definit prin transformarea Schrieffer-Wolff). Prezența unui cuplaj puternic între electronii de conducție și spinul impurității face să dispară identitatea acestora și conduce la o descriere implicînd o singură bandă.

Williams și colab. au analizat proprietățile magnetice și de transport a unor aliaje $\underline{\text{PtCo}}$ [361], $\underline{\text{PdV}}$ [362], $\underline{\text{PdCr}}$ [363], $\underline{\text{RuFe}}$, $\underline{\text{RuCr}}$ [364] și $\underline{\text{PtFe}}$ [365] a căror comportare poate fi atribuită împrăstierii electronilor de conducție prin fluctuațiile de spin localizate.

În acord cu supozițiile lui Kaiser și Doniach [351] raportul $(1/c)\Delta\chi(T)/\chi_{\text{matrice}}|_{T \rightarrow 0}$ constituie o indicație privind importanța fluctuațiilor de spin localizate. Aceasta măsoară apropierea impurității de instabilitatea Hartree-Fock. Rizzuto și colab. [366, 367] analizează aliajele diluate ale metalelor de tranziție $3d$ cu zincul. Aceștia interpretează un număr de date experimentale în modelul fluctuațiilor de spin localizate. Din rezultatele obținute la temperaturi joase, unde rezistivitatea variază în acord cu relația (VII.14.15), s-au determinat valorile $\rho(0)$ și T_{fs} (tabelul VII. 5).

Teoria fluctuațiilor de spin localizate în aliaje diluate aproape magnetice [347] a fost extinsă pentru a include și renormarea timpului de viață a fluctuației spinului [368]. Problema renormării fluctuațiilor de spin în metale a fost discutată și de Pasquale și colab. [369]. Timpul de viață al fluctuațiilor de spin localizate în aliaje metalice diluate nu poate fi infinit, cel puțin într-un model cu interacția pătratică între fluctuații.

Beal-Monod și Mills [370] analizează dependența de temperatură a susceptivității magnetice a aliajelor diluate la temperaturi scăzute (mult mai jos ca temperatura caracteristică T_K sau T_{fs}). Autorii consideră, din motive fizice, că factorul de amplificare renormat α trebuie să existe și să aibă o valoare finită chiar dacă este imposibil de a exprima această cantitate în funcție de parametrul de interacție $\delta\mathcal{U}$ (sau $\mathcal{J}$). Parametrul α se determină comparând prezicerile teoriei fluctuațiilor de spin localizate cu datele experimentale. Pe această bază se calculează dependența de temperaturi a contribuției impurității la susceptivitatea de spin a aliajului și se exprimă rezultatele în funcție de α . Prin această metodă se obține următoarea expresie pentru susceptivitate magnetică.

$$\chi(T) = \chi(0)[1 - \alpha T^2/T_{fs}^2]. \quad (\text{VII.14.16})$$

Această comportare este analogă cu rezultatele obținute în cazul fluctuațiilor omogene [371].

Deși teoria FSL și efectul Kondo presupun regimuri diferite a parametrilor ($\delta\mathcal{U}\eta(\epsilon_F) \simeq 1$ pentru primul și $\delta\mathcal{U}\eta(\epsilon_F) \gg 1$ pentru al doilea) în măsura în care valorile T sînt mici comparativ cu temperatura caracteristică cît și în măsura în care există un timp mare pentru corelația de spin în celula impurității, aceste modele pot fi privite ca echivalente oricare ar fi mecanismul care conduce la un timp de corelație mare. Astfel relația (VII.14.16) poate fi folosită atît la sistemele prezentînd fluctuații de spin localizate mult sub T_{fs} cît și la sistemele Kondo mult sub T_K . Măsurătorile la temperaturi joase privind dependența de cîmpul magnetic a căldurii specifice pentru unele aliaje CuFe [372] confirmă tipul de dependență dat de relația (VII.14.16). Astfel utilizînd relația Maxwell între căldura specifică C și susceptivitatea magnetică χ în prezența cîmpului H : $\partial(C/T)/\partial H = H\partial^2\chi/\partial T^2$ se evidențiază că pentru $T \ll T_K$, χ este dat de relația (VII.14.16) cu $\alpha = 15$. Din măsurători directe a suscepti-

TABELUL VII.5

Rezistivitatea la 0 K și temperaturile caracteristice T_{fs} la unele aliaje

Aliajul	$\rho(0)$, $\mu\Omega\text{cm}/\% \text{ at.}$	T_{fs} , K
AlMn	$8,05 \pm 0,05$	530 ± 30
PbCr	$6,0 \pm 0,5$	200
AuFe	14	290 ± 10
ZnFe	$15,4 \pm 0,3$	80 ± 5
YCe	$14,1 \pm 1$	40 ± 1
CuFe	$12,1 \pm 0,3$	21 ± 1
ZnMn	20 ± 1	$0,9 \pm 0,2$

vității sub 2 K totuși este dificil de a distinge între o variație în T^2 și o relație de tip $\chi(0)/(T/29 + 1)$ folosită de asemenea [373] pentru a descrie datele experimentale. În cazul aliajelor AlMn [374] se evidențiază o relație similară cu (VII. 14.16) cu $a = 15$ și $T_{fs} = 500$ K, iar la aliajele diluate AuV [375] $a = (2-3)$ și $T_{fs} = 300$ K.

Utilizînd modelul fluctuațiilor de spin [376, 377] se calculează numărul Lorentz. Acesta poate da indicații asupra situației cînd excitațiile ce contribuie la rezistivitate sînt consistente cu fluctuațiile de spin localizate, postulate [351] pentru a explica dependența de temperatură a lui ρ .

Teoria similitudinii a lui Anderson a fost extinsă și la fluctuațiile de spin localizate. Hertz [378] a aplicat ideea similitudinii a lui Anderson la paramagnoni localizați, în regiunea caracterizată prin un cuplaj intermediar. Iche [379] utilizează argumente de similitudine și tehnica de renormare de grup în hamiltonianul Anderson, pentru limita magnetică a impurității.

Beyerlein și Lazarus [380] au studiat rezistivitatea electrică a paladiului și a unor aliaje diluate PdNi sub presiune hidrostatică. Coeficientul termenului în T^2 a rezistivității este redus odată cu aplicarea presiunii. S-a observat o descreștere reversibilă mare în rezistivitate reziduală pentru fiecare aliaj, după aplicarea presiunii. Mărimea relativă a acestui efect este de 4 ori mai mare ca modificarea relativă de volum. Aceasta sugerează existența unui transfer semnificativ al electronilor d (avînd mobilitate mică) la stările s , (avînd mobilitate mare) odată cu aplicarea presiunii.

În prezența unui cîmp magnetic, fluctuațiile de spin ale impurității sînt suprimate dacă se formează starea magnetică și în consecință amplificarea locală descrește. Doniach [381] a obținut o ecuație intrinsecă pentru susceptivitatea locală într-un cîmp extern H , în presupunerea că vecinătățile locale ale impurității nu sînt afectate de către cîmp și că energia electronilor în banda de conducție a matricei gazdă are o formă lorentziană. Smith [382] a arătat că prima presupunere supraestimează dependența de cîmp a lui α . Shultz [383] a propus o formă funcțională specifică pentru dependența de cîmp a susceptivității magnetice și rezistivității în funcție de parametri de bandă. Cochrane și colab. [384] au analizat dependența susceptivității și rezistivității de cîmpul magnetic extern, rezultatele comparîndu-le cu datele experimentale obținute pentru unele aliaje ale Ni.

Discuțiile de pînă acum s-au limitat la aliaje diluate, deci numai la studiul comportării inițiale a mărimilor experimentale. Harris și Zuckerman [385] au dezvoltat o nouă aproximație a fluctuațiilor de spin la aliajele concentrate ale metalelor de tranziție, utilizînd aproximația potențialului coerent (APC)^{*)} [386]. Plecînd de la acest model se determină concentrația critică pentru apariția feromagnetismului în sistemul Pd-Ni , folosind doi parametri ajustabili. Totuși variații mici în parametri considerați modifică semnificativ rezultatele. Deși acești parametri sînt legați de susceptivitatea matricei, nu e posibil a-i calcula și deci apar ca variabile arbitrare. Cu toate că se obține o bună concordanță cu rezultatele experimentale prin ajustarea celor doi parametri, acest model este oarecum artificial deoarece se bazează pe o medie a proprietăților magnetice ale Pd și Ni. Amplificarea fluctuațiilor de spin, formarea momentului și ordonarea magnetică apar astfel în mod uniform în aliaj la fiecare poziție. Ana-

^{*)} Modelul aproximației potențialului coerent este analizat în paragraful VII.17.

liza proprietăților fizice ale aliajelor evidențiază încă că procesele de magnetizare sînt departe de a fi uniforme. Murani și colab. [387] au analizat de asemenea proprietățile sistemului Pd—Ni.

VII.14.3. Fluctuații de spin omogene în compuși intermetalici ai actinidelor

Verificarea experimentală a existenței fluctuațiilor de spin în paramagneți amplificați prin schimb, în general s-a dovedit dificilă. În particular, contribuțiile prezise teoretic la căldura specifică și susceptibilitatea magnetică au avut un caracter ambiguu [388] Doniach și Engelsberg [389] și Berk și Schrieffer [390] au evidențiat că absorbția și reemisia fluctuațiilor de spin renormează selfenergia electronică, conducînd la o masă efectivă amplificată la temperaturi joase. Acest efect se manifestă ca o amplificare a coeficientului căldurii specifice electronice, care scade cu creșterea temperaturii ca $T^3 \ln(T/T_{fs})$ pentru $T \ll T_{fs}$.

Metalele pure, ca Pd, prezintă la temperaturi joase susceptivități magnetice amplificate prin schimb, dar este dificil de separat contribuția fluctuațiilor de spin de interacția electron-fonon și deci o comparație cantitativă cu modelul fluctuațiilor de spin este dificilă. Sistemul He^3 prezintă un termen în $T^3 \ln T$ în căldura specifică la temperaturi joase [391]. Pentru metale această comportare nu a fost observată.

Actinidele pot furniza informații de mare interes în compararea comportării experimentale cu modelele existente. În acest context de multe ori avem un sistem aproape magnetic datorită prezenței electronilor $5f$ la sau lîngă suprafața Fermi. Spre deosebire de cazul sistemelor cu electroni $4f$, stările $5f$ sînt lărgite datorită acoperirii funcțiilor de undă $5f$, hibridizării $5f - 6d$ sau ca urmare a unei interacții a electronilor f cu electronii de conducție. Ca exemplu prezentăm rezultatele măsurărilor experimentale asupra compusului UAl_2 [392]. Susceptibilitatea magnetică prezintă la temperaturi joase o dependență în T^2 (fig. VII. 51a). Peste 100 K susceptibilitatea magnetică urmează o relație de tip Curie-Weiss (fig. VII. 51 b) [393]. Măsurătorile de căldură specifică [392] sînt de asemenea în acord cu modelul fluctuațiilor de spin.

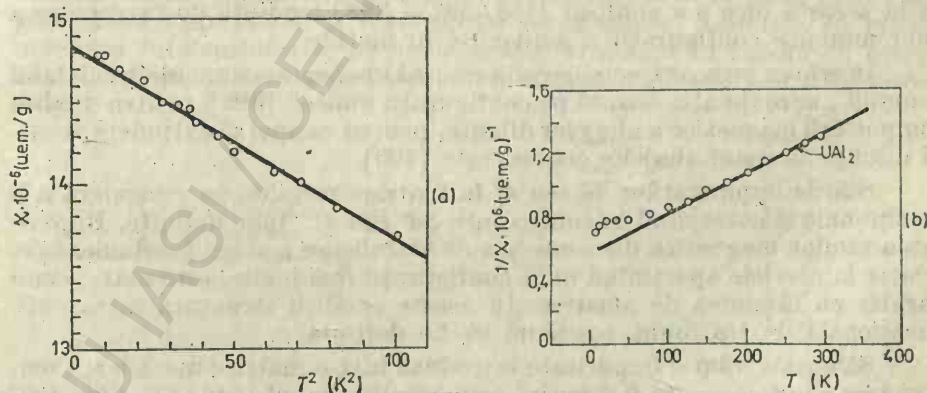


Fig. VII. 51. — Dependența de temperatură a susceptivității magnetice al UAl_2 (a) $T < 10$ K. Linia plină coincide cu relația $\chi = 14,86 \cdot 10^{-6} (1 - 7,94 \cdot 10^{-4} T^2)$; (b) $T > 100$ K se observă o dependență de tip Curie-Weiss.

În figura VII. 52 prezentăm dependența de temperatură a rezistivității compusului NpRh_3 [394]. După o variație în T^2 la temperaturi joase, urmează o dependență în T și apoi în $\ln T$, prezisă de modelul fluctuațiilor

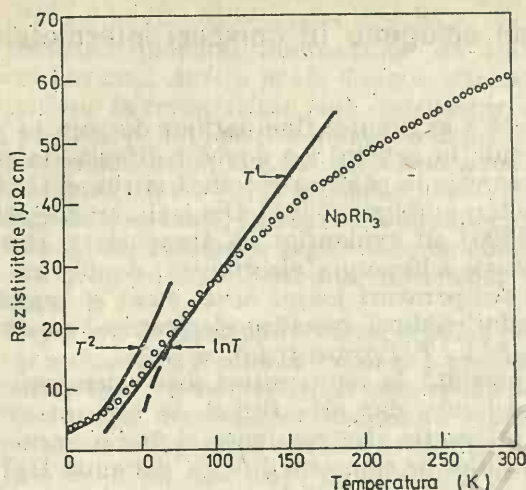


Fig. VII. 52. — Dependența de temperatură a rezistivității la compusul NpRh_3 .

de spin. Brodsky [394] a calculat temperaturile T_f , pentru un număr de compuși intermetalici ai actinidelor.

Recent Ursu [395] a sintetizat comportarea magnetică a unor compuși ai uraniului în strînsă legătură cu structura acestora.

VII.15. Modelul „aproximația bazată pe configurații ionice”

Van Vleck în anul 1945 [396] a sugerat un model intermediar între descrierea Hiesenberg a rețelei formate dintr-un singur tip de atomi și modelul Stoner, admitînd posibilitatea de a coexista în același material diferite tipuri de configurații ionice ca $3d^9$, $3d^8$, $3d^7$ etc. Ulterior plecînd de la această idee s-a analizat [135, 397 — 398] tendința de favorizare a unor anumite configurații a ionilor $3d$ în metale.

În cele ce urmează vom trece în revistă unele previziuni ale modelului denumit „aproximația bazată pe configurații ionice” [399], pentru analiza comportării magnetice a aliajelor diluate, pentru ca apoi să extindem această discuție la cazul aliajelor concentrate [400].

Stările impurităților $3d$ sau $4f$ în matrice metalice se consideră a fi de tip ionic și corespund la configurații $3d^n$ sau $4f^n$ bine definite. Impuritatea rămîne magnetică dacă energia de stabilizare a stării fundamentale, relativ la nivelele aparținînd unor configurații mai înalte, este mare, comparativ cu lărgimea de amestec. În aceste condiții structura intraconfigurațională de tip ionic, continuă să fie definită.

Să considerăm o impuritate introdusă într-o matrice metalică. Comportarea acesteia poate fi descrisă prin hamiltonianul [246, 327, 399, 400]

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{ion}} + \mathcal{H}_c + \mathcal{H}_m, \quad (\text{VII.15.1})$$

unde $\mathcal{H}_{\text{ion}}$ descrie interacțiile localizate la poziția impurității, $\mathcal{H}_e$ energia electronilor de conducție (ce nu interacționează) iar $\mathcal{H}_m$ interacția de amestec pentru un electron.

$$\mathcal{H}_{\text{ion}} = -\mathcal{V}n + \frac{\mathcal{U}}{2}n(n-1) + \mathcal{H}_{\text{intra}} \quad (\text{VII.15.2})$$

unde n reprezintă operatorul numărului total de electroni $3d(4f)$, $\mathcal{V}$ este potențialul de legătură la poziția impurității, $\mathcal{U}$ este partea principală a interacției Coulomb $3d-3d$ și conduce la o energie, proporțională cu numărul de perechi; $\mathcal{H}_{\text{intra}}$ reprezintă energia de despicare intraconfigurațională, responsabilă pentru cuplajul LS , nivelele câmpului electrostatic cristalin, nivelele spin-orbită etc.

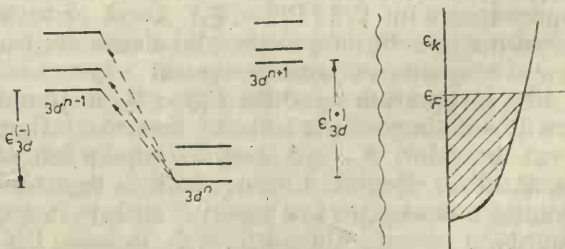
$\mathcal{H}_m$ are forma

$$\mathcal{H}_m = \mathcal{V}_{dk} \sum_{k m \sigma} a_{m\sigma}^+ a_{k m \sigma} + \text{c.c.}, \quad (\text{VII.15.3})$$

unde $a_{m\sigma}^+$ și $a_{k m \sigma}$ sînt operatorii de creere și anihilare pentru electronii $3d$ și respectiv electronii de conducție. Hamiltonianul $\mathcal{H}_{\text{ion}}$ descrie tendința de formare a stărilor localizate de tip ionice, ce corespund la configurații $3d^n$ bine definite. Interacția de amestec $\mathcal{H}_m$ caută să distrugă aceste configurații, amestecînd stările electronilor $3d$ cu cele ale benzii de conducție. Astfel, comportarea fizică a impurității este dată de competiția dintre aceste două tendințe. Măsura gradului de amestec este dată de relația (VII.12.53'). Energia Coulomb $\mathcal{U}$ ne dă indicații privind mărimea lui $\mathcal{H}_{\text{ion}}$. În cazul impurităților magnetice (potențiale) $\mathcal{U} > \Gamma/2$.

În absența interacției de amestec, schema nivelelor de energie ale unei configurații stabile n este reprezentată în figura VII. 53. Prezentăm în aceeași figură și nivelele de energie ale configurațiilor ($n \pm 1$), despicările între configurații fiind $\epsilon_{3d}^{(+)}$ și respectiv $\epsilon_{3d}^{(-)}$. În partea dreaptă a figurii am reprezentat stările benzii de conducție ocupate pînă la nivelul Fermi ϵ_F . Distribuția acestor stări urmează statistica Fermi-Dirac în timp ce stările impurității sînt stări ale unor electroni urmînd statistica Boltzmann (doar o singură stare este ocupată în orice moment). În reprezentarea schematică din figura VII. 53 sînt de interes numai diferențele între energiile stării impurității, și nu valorile lor absolute. Admitem că poziția nivelului fundamental al impurității este arbitrară în raport cu nivelul Fermi. Diferența de energie între nivelele impurității aparținînd diferitelor

Fig. VII. 53. — Nivelele de energie ale unui ion avînd configurație stabilă n .



configurații, poate fi măsurată de exemplu prin spectroscopia de fotoemisie prin raze X [401, 402]. Tranzițiile posibile între stările impurității sînt reprezentate prin linii întrerupte (fig. VII. 53).

Să presupunem că inițial, impuritatea se află în starea fundamentală, în configurația n . Energia necesară $\epsilon_e^{(-)}$ pentru a avea o configurație $n - 1$, corespunde cu situația în care electronul $3d$ „luat” de la impuritate este transferat la banda de conducție

$$\epsilon_e^{(-)} = \epsilon_F - (\epsilon_n - \epsilon_{n-1}) \simeq \epsilon_F - [-\mathcal{V} + (n - 1)\mathcal{U}]. \quad (\text{VII.15.4})$$

Am notat prin ϵ_n și ϵ_{n-1} energiile nivelului fundamental al configurațiilor n și respectiv $(n - 1)$. În mod asemănător

$$\epsilon_e^{(+)} = (\epsilon_{n+1} - \epsilon_n) - \epsilon_F \simeq (-\mathcal{V} + n\mathcal{U}) - \epsilon_F. \quad (\text{VII.15.5})$$

Dacă $\mathcal{V}_{dk} = 0$, configurația n este stabilă pentru $\epsilon_e^{(-)}$, $\epsilon_e^{(+)} > 0$. Să urmărim efectul interacției de amestec. Pentru aceasta vom presupune că impuritatea a fost excitată în configurația $(n - 1)$ configurația ce nu este stabilă. Impuritatea va absorbi în mod spontan, un electron de conducție, prin interacția de amestec și va reveni la configurația stabilă n . Viteza cu care are loc acest proces este $\propto \Gamma/\hbar$, iar lărgimea stării corespunzătoare timpului de viață este $\Gamma/2$.

Dacă impuritatea (fig. VII. 53) se află inițial în starea fundamentală, ea nu va putea efectua o tranziție de „amestec”, în mod spontan, la un nivel excitat al configurației, dat fiind necesitatea conservării energiei. În nivelele cele mai joase ale configurației stabile, procesele de amestec în ordinul cel mai scăzut sînt „înghețate” ca urmare a cerinței de conservare a energiei. Rămîn totuși procese de ordin mai înalt în care impuritatea ajunge la o altă stare fundamentală a unei configurații excitate prin tranziții virtuale. Ca rezultat apare un cuplaj efectiv între impuritate și electronii de conducție analog cu cuplajul de schimb. În cazul impurităților $3d$ sau $4f$ acesta conține termeni de cuplaj orbitali cit și de spin. Interacția de schimb efectivă este

$$\mathcal{J} = \frac{\langle V_{kd}^2 \rangle_m}{\epsilon_e}, \quad (\text{VII.15.6})$$

unde $\epsilon_e = [(\epsilon_e^{(+)})^{-1} + (\epsilon_e^{(-)})^{-1}]^{-1}$.

Pentru a avea o tranziție spontană între configurații, energia de excitație ϵ_e trebuie să fie pozitivă și totodată mai mare ca valoarea corespunzătoare lui $\Gamma/2$ ($\Gamma/2 < \epsilon_e$). Acest criteriu condiționează prezența în starea fundamentală a sistemului a mai multor configurații, fie să predominăm o singură configurație ionică.

Să reprezentăm condiția $\Gamma/2 < \epsilon_e$ în planul $\Gamma - \mathcal{V}$ (fig. VII. 54). Pentru $\Gamma = 0$ (impuritate izolată), fiecare configurație este stabilă într-un interval de valori $\mathcal{V}$, intersecția curbelor cu axa $\Gamma = 0$ corespunde la $\mathcal{V} = 0, \mathcal{U}, 2\mathcal{U} \dots$. Pentru Γ finit, condiția de stabilitate a configurației este îndeplinită mai ușor pentru valori $\mathcal{V}$ situate în mijlocul zonei de stabilitate a impurității izolate, unde $\Gamma < \mathcal{U}/2$. Relația $\Gamma/2 < \epsilon_e$ are doar o semnificație calitativă, deoarece, ca urmare a principiului de incertitudine, nu apar tranziții bruște, într-un sistem microscopic. Pentru $\Gamma/2 \ll \epsilon_e$, comportarea impurității se apropie de cea a unui ion izolat. Pentru $\Gamma > \mathcal{U}/2$ interacția de amestec este puternică și distruge „schema” de nivele de energie

a configurației. Ne aflăm în regiunea caracterizată prin fluctuații de spin (FS). În zonele situate între configurațiile stabile apar regiuni caracterizate prin fluctuații între configurații (FIC). Deoarece în acest caz sîntem

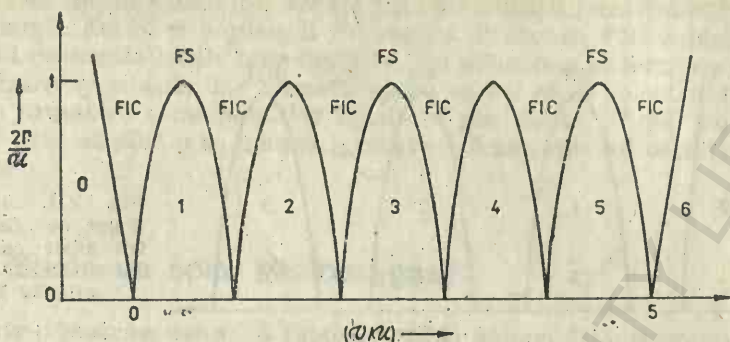


Fig. VII. 54. — Diagrama de „fază” a configurației unui ion de impuritate.

aproape de zona de coexistență a două configurații (de exemplu n și $n - 1$) avem fluctuații spontane între acestea, determinate de interacția de amestec. Putem să facem o analiză semicantitativă a proprietăților magnetice ale impurităților în această zonă. Pentru această plecăm de la expresiile teoretice ce descriu proprietățile magnetice ale ionului izolat, facem media după cele două configurații și introducem lărgimea de amestec Γ . Astfel, pentru o impuritate aflată în regiunea FIC susceptivitatea magnetică urmează o relație de forma $\chi^{-1} = C/(T - T_c)$ unde $T_c \propto \Gamma/2$. Pentru impuritățile din seria 4f, $\Gamma/2 \approx 10^{-21}$ Joule ($\sim 0,01$ eV) și ca atare este dificil de evidențiat o asemenea dependență de temperatură a susceptivității. Pentru impuritățile de tranziție 3d ($\Gamma/2 \approx 10^{-19}$ Joule (~ 1 eV)), susceptivitatea magnetică este foarte mică și variază ușor cu temperatura.

Modelul Kondo consideră impuritatea în interiorul zonei de stabilitate a configurației. În acest caz poate fi folosit un cuplaj efectiv $s - d$ de tipul Schrieffer-Wolff. Raportul între temperatura Kondo și temperatura Fermi în acord cu relația (VII.13.13) (ținînd seamă că $\mathcal{J} < 0$) este

$$-\ln \left(\frac{T_K}{T_F} \right) \approx \frac{1}{\mathcal{J} \eta(\epsilon_F)} = \frac{\pi \epsilon_c}{\Gamma/2} \quad (\text{VII.15.7})$$

Pe măsură ce ne deplasăm din interior spre granița configurației stabile, temperatura Kondo crește. La apropierea de zona limită, T_K se va „transforma” în mod continuu în temperatura ce caracterizează fluctuațiile de spin T_s și respectiv de cea caracterizînd fluctuația între configurații T_{FIC} . Atît T_s cît și T_{FIC} depind de $\Gamma/2$.

Pentru impurități de ioni pămînturi-rare $\Gamma/2 \approx 10^{-3}$, astfel că probabilitatea cea mai mare este de a avea o configurație stabilă; este însă posibilă și coexistența acesteia cu regimul caracteristic FIC [403]. Pentru o impuritate 3d, $\Gamma/2$ variază în limite largi astfel încît ne putem situa în regiunea FS, de exemplu impurități în matricei de aluminiu caracterizate printr-o densitate ridicată de stări (deci Γ mare). În cazul impurităților 3d în matrice constituite din metale nobile, se observă diminuarea

treptată a trăsăturilor caracteristice momentului localizat pe măsură ce ne îndepărtăm de mangan, în ambele sensuri ale seriei de tranziție 3d. Impuritățile de Mn sînt așezate în centrul zonei caracteristice configu-

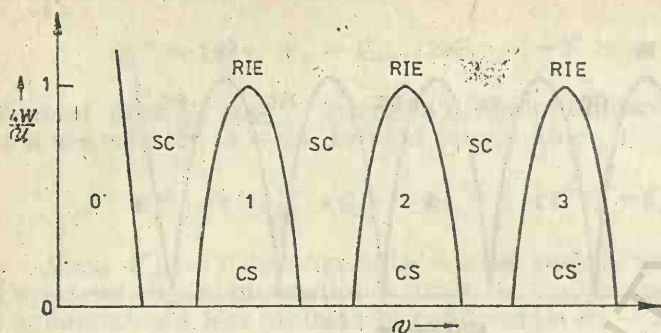


Fig. VII. 55. — Diagrama de „fază” pentru aliaje concentrate ale metalelor de tranziție 3d și 4f.

- RIE Regim Itinerant Extrem
SC Suprapunere de Configurații ionice
CS Configurații ionice Stabile

rației stabile ($n = 5$). Secvența Fe, Co, Ni, Cu se deplasează spre și prin zona de trecere între configurații, astfel că Ni se află în regiunea cu $n = 8 + 9$ și respectiv $n = 10$ pentru cupru.

În cazul aliajelor concentrate, balanța energetică trebuie să includă unele aspecte noi. Pentru a realiza o configurație de trecere de la n la $n - 1$ este necesar a transfera un „număr” finit de electroni la banda de conducție. Nivelul Fermi va „crește” și astfel conform cu relația (VII. 15.4) acest fapt implică, pentru a realiza tranziția, o modificare a valorii lui W . În plus este necesar să adăugăm interacțiile ce permit transferul electronilor la sau de la ioni magnetici, caracterizate prin $W = \Gamma/2 + |\mathcal{T}|$, reprezentînd suma termenilor de amestec și salt. Discuția stabilității configurației în prezența unei energii W finite este similară cu cea făcută în cazul aliajelor diluate și conduce la diagrama de „fază” redată în figura VII.55. Regiunea de coexistență a două configurații apare pentru rapoarte W/ν mici și valori ν corespunzătoare. Se poate arăta [404] că umplerea benzii de conducție are loc astfel încît energia de excitație între configurații este nulă, astfel că fluctuațiile spontane între două configurații au loc cu o viteză $\propto W/\hbar$. Ca atare fluctuațiile între configurații sînt de așteptat să apară în măsură mai mare la aliaje concentrate.

Regimul caracterizat printr-o configurație stabilă (CS) corespunde la o comportare localizată, în care fiecare ion are o structură convențională a nivelelor de energie de tip ionic. Ordinea magnetică apare ca rezultat al alinierii acestor momente localizate, care continuă să fie bine definite și în domeniul paramagnetic. În regimul itinerant extrem (RIE) interacțiile de transfer sînt așa de puternice încît schema nivelelor de energie este distrusă. În analiza proprietăților magnetice se poate pleca astfel de la electroni 3d itineranți și de a trata interacțiile intra-ionice locale ca perturbatii. Analiza comportării magnetice în regimul itinerant extrem evidențiază posibilitatea ordonării feromagnetice, dar este greu de crezut că acest model, în domeniul feromagnetic dă o descriere realistă a compor-

tării materialelor magnetice caracterizate prin legături tari, ce apar în natură.

Regimul caracterizat prin configurații intermediare conduce la o comportare magnetică atât localizată cât și itinerantă. Configurațiile ionice continuă să fie bine definite. Există însă și excitații fermionice $3d$ situate lângă energia Fermi și implicând itineranța. Prezența FIC evidențiază că nu există momente locale bine definite. Un asemenea sistem poate avea o magnetizare spontană, dar aceasta apare ca un efect colectiv, nelocal și nu ca o ordonare a momentelor locale ce pre-există. După Hirst [400] nichelul pare să aibă o comportare magnetică corespunzătoare cu această descriere.

VII.16. Sticle de spin. Mictomagneți

Într-o matrice metalică (nemagnetică) impuritățile magnetice interacționează prin intermediul electronilor de conducție, interacția de tip RKKY fiind o funcție oscilatorie de distanță (fig. VII. 56b). Pentru un aliaj în care ionii magnetici sînt distribuiți aleator, interacțiile magnetice pot conduce la un tip de ordine „de amestec” în care polarizarea oscilatorie poate orienta spinii în direcții diferite (fig. VII. 56 a) [405]. La temperaturi scăzute (cîmpul extern fiind nul), fiecare moment este „înghețat” în direcția corespunzătoare acestei polarizări. Acest mod de aranjare a momentelor este cunoscut sub denumirea de *sticlă de spin* sau *sticlă magnetică* [406].

Cu creșterea concentrației de impurități, ionii magnetici, care inițial erau distribuiți în mod aleator în rețea și deci separați, pot să fie grupați în anumite porțiuni ale rețelei. Apar astfel aglomerări mici ale impurităților magnetice care pot da naștere la „momente gigant”. Aliajul, în acest domeniu de concentrație, este denumit *mictomagnetic* [407–408]. Prezentăm în figura VII. 57 o sticlă de spin cu aglomerări de tip mictomagnetic, pentru o matrice conținînd 10% at ioni magnetici [409]. Dacă la concentrații mici de impurități ionii magnetici vor fi izolați, odată cu creșterea acestora apar aglomerările caracteristice, delimitate în figură.

Tholence și Tournier [410] definesc domeniul de concentrație a unui aliaj de tip „sticlă de spini”. Acesta este caracterizat prin faptul că proprietățile magnetice și termice pot fi reprezentate prin relații de similitudine deduse din modelul de dilatație [411]. Pentru concentrații în impurități mai mici ca o valoare caracteristică a aliajului, c_k , ne situăm în domeniul analizat în paragraful VII. 14 (efect Kondo).

Susceptivitatea inițială a aliajelor de tip sticlă de spini prezintă un maximum corespunzător unei temperaturi T_M ce depinde de concentrație. Ca exemplu prezentăm în figura VII.58 unele rezultate obținute în studiul aliajelor AuFe [412]. La temperaturi foarte joase $T \ll T_M$, în anumite domenii de concentrații, susceptivitatea magnetică este aproape independentă de conținutul de fier. De exemplu, în cazul aliajelor AuFe , această comportare este observată între c_k și 1% at Fe [410, 413]. Concentrația critică c_k de la care susceptivitatea inițială descreește este cuprinsă între 350 și 570 ppm Fe. O altă metodă de determinare a concentrației critice c_k ar corespunde cu valoarea obținută pentru $T_M = T_K$. Pentru cazul particular analizat se obține $c_k = 400$ ppm Fe. Definiția

de mai sus rezultă din analiza dependenței de concentrație a temperaturii de ordine T_M . Valorile T_M se modifică în jurul lui c_{k_1} . În domeniul $c_{k_1} < c < 1\%$ at Fe, T_M depinde liniar de concentrație (fig. VII.59). În această

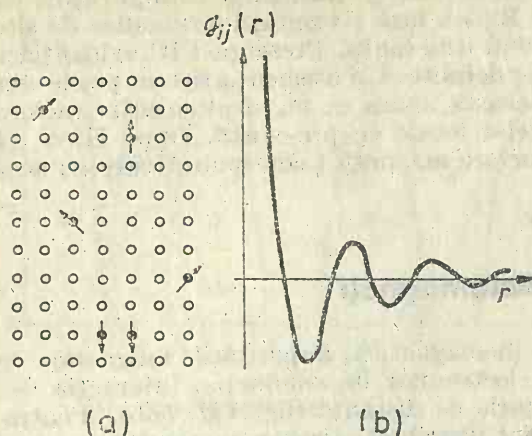
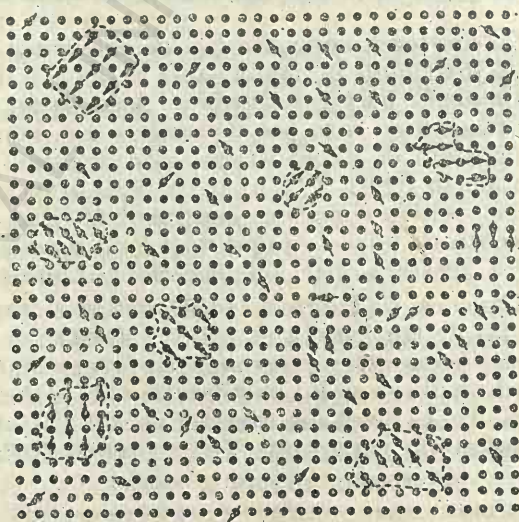


Fig. VII. 56. — Orientarea momentelor magnetice într-un aliaj diluat (a), consecință a polarizării electronilor de conducție (b)

zonă de compoziție proprietățile magnetice pot fi reprezentate printr-o relație de similitudine. Pentru a analiza această comportare vom pleca de la un hamiltonian de interacție de tip s - d dat de relația (VII.9.26)

Fig. VII. 57. — Sticla de spini cu aglomerări micro-magnetice avind 10% at impurități.



$\mathcal{H}_{ij} = J_{ij}(\mathbf{r}) \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j$. Pentru a simplifica discuția, vom considera că la $T = 0$ K, toți spinii sînt orientați după aceeași direcție (considerată ca axă z). Folosind aproximația cîmpului molecular, în relația (VII.4.7), vom înlocui $\mathbf{S}_j$ prin $\langle S_{jz} \rangle$. În realitate, în cîmp nul, apar direcții de ușoară magnetizare; rezultatele par însă să nu fie modificate în mod semnificativ în cazul cînd nu folosim această ipoteză. Distribuția cîmpurilor $\mathbf{r}(\mathbf{H}_M)$ este dată de $\mathbf{r}(\mathbf{H}_M) d\mathbf{H}_M$. Aceasta ne dă probabilitatea de a avea pe o poziție a rețelei un cîmp molecular cuprins între $\mathbf{H}_M$ și $\mathbf{H}_M + d\mathbf{H}_M$.

Ca urmare a dependenței interacțiilor de schimb de distanța $\mathcal{J}_{ij} \propto r^{-3}$, se poate arăta [414, 415] că această probabilitate nu depinde decît de $\mathbf{H}_M/c$ și că $p(\mathbf{H}_M)$ este dată de o formă cvasilorentziană

$$p(\mathbf{H}_M) = \frac{1}{c\pi} \frac{\Delta}{\left(\frac{\mathbf{H}_M}{c}\right)^2 + \Delta^2}, \quad (\text{VII.16.1})$$

Fig. VII. 58. — Susceptivitatea în cîmp mic funcție de temperatură, pentru aliaje AuFe, avînd concentrație în fier 1% at $< c < 8\%$ at.

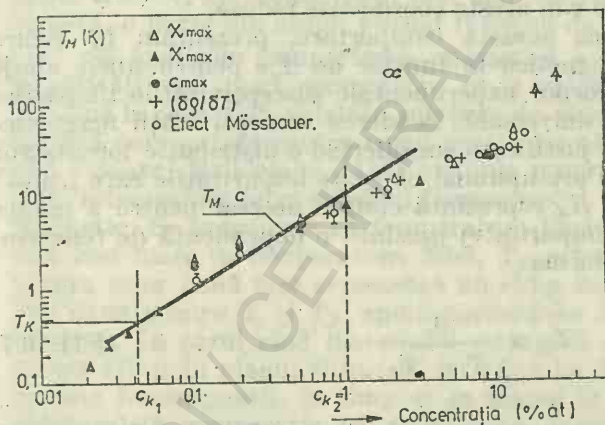
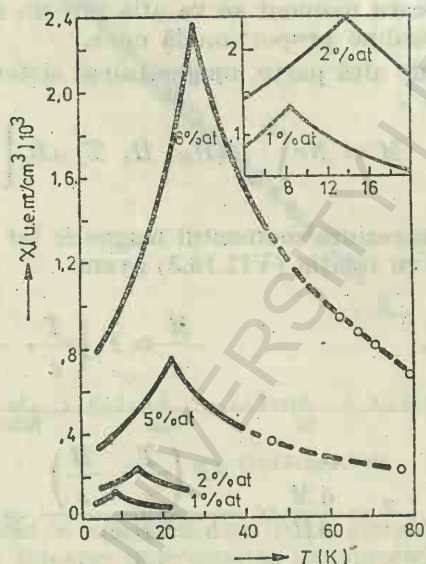


Fig. VII. 59. — Dependența de concentrație a temperaturii de ordine T_M .

unde Δ reprezintă o constantă ce caracterizează lărgimea distribuției.

Momentul magnetic $2\mu_B \langle S_{fz} \rangle$ depinde de cîmpul total $\mathbf{H} + \mathbf{H}_M$ și de temperatura T . Această comportare este descrisă prin funcția Brillouin $B_S(x)$, argumentul x al acesteia fiind

$$x = \frac{H_M + H}{k_B T} = \frac{H_M/c + H/c}{k_B T/c}. \quad (\text{VII.16.2})$$

În acord cu discuția de mai sus, putem deci conchide [411] că probabilitatea de distribuție depinde de H_M/c , H/c și T/c

$$p(H_M, H, T) = \frac{1}{c} f\left(\frac{H_M}{c}, \frac{H}{c}, \frac{T}{c}\right). \quad (\text{VII.16.3})$$

Dacă energia fluctuațiilor termice este de ordinul lărgimii distribuției p , fiecare moment se va afla într-un cîmp local definind o temperatură de ordine proporțională cu c .

Pe de altă parte, magnetizarea sistemului este

$$M = Nc \int_{-\infty}^{\infty} p(H_M, H, T) \mu_B g \left[\frac{\mu_0 \mu (H_M + H)}{k_B T} \right] dH_M, \quad (\text{VII.16.4})$$

unde μ reprezintă momentul magnetic iar Nc concentrația de impurități. În acord cu relația (VII.16.3) avem

$$\frac{M}{c} \propto F\left(\frac{T}{c}, \frac{H}{c}\right), \quad (\text{VII.16.5})$$

sau

$$\chi = \frac{dM}{dH} \propto \frac{\partial F\left(\frac{T}{c}, \frac{H}{c}\right)}{\partial (H/c)} = F'\left(\frac{T}{c}, \frac{H}{c}\right), \quad (\text{VII.16.6})$$

deci χ este independent de c în aceste coordonate reduse.

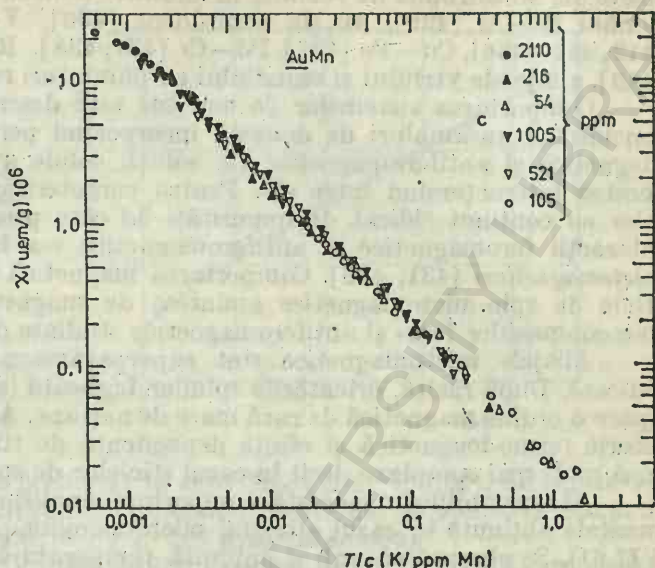
Pentru a exemplifica această comportare, prezentăm în figura VII.60 susceptivitatea magnetică în funcție de T/c pentru unele aliaje AuMn [341]. În limita erorilor experimentale susceptivitățile magnetice sînt aranjate pe o curbă universală. Scăderea susceptivității magnetice în apropiere de c_k poate fi justificată considerînd o distribuție lorentziană (VII.16.1) pentru $p(H_M)$ și presupunînd că toate impuritățile care „sînt” un cîmp $H_M < H_K$ (unde H_K reprezintă cîmpul necesar pentru a induce un moment magnetic pe impuritate) prezintă o dependență de temperatură a susceptivității de forma

$$\chi_K \propto \frac{1}{T + T_K}. \quad (\text{VII.16.7})$$

Limita inferioară a concentrației de impurități c_k , determinată astfel ca $T_K = T_M$ are semnificația că lărgimea distribuției $p(H_M)$, calculată în presupunerea că toate impuritățile sînt magnetice dacă $c = c_k$, este de ordinul H_K [410]. Dacă concentrația de impurități descrește sub c_k , fracțiunea de impurități aflată în cîmpul $H_M < H_K$, crește și ca atare distribuția $p(H_M)$ este modificată în mod sensibil. Pentru concentrații mai ridicate, proprietățile aliajului diluat deviază comparativ cu cele descrise prin o relație de similitudine. Comportarea la concentrații ridicate poate fi justificată (în presupunerea că ionii elementelor de tranziție sînt

distribuiți aleator) prin limitarea drumului liber mijlociu al electronilor de conducție de către atomii 3d dizolvați în matrice. Astfel zona interacției RKKY este redusă și deci temperaturile de ordine sînt mai mici

Fig. VII. 60. — Dependența de T/c a susceptibilității magnetice la unele aliaje AuMn . Concentrațiile în Mn sînt date în ppm



[411]. Pe de altă parte modelele ce consideră distribuția cîmpului molecular în domeniul $c_{k_1} < c < c_{k_2}$ folosesc aproximația asimptotică a interacției RKKY. La concentrații mai mari această aproximație nu mai este corectă, o parte din atomi putînd fi vecini de ordinul unu.

Să analizăm comportarea magnetică a aliajelor cu concentrații de impurități mai mari comparativ cu o valoare critică c_{k_2} (concentrația maximă la care sînt valabile relațiile de similitudine). Să exemplificăm această comportare pentru cazul particular al particulelor de cobalt parțial oxidate. Meiklejohn [416] atribuie proprietățile magnetice ale acestora, interacțiilor între cobaltul feromagnetic, și oxidul de cobalt antiferomagnetic. Se presupune că temperatura Curie T_c , a fazei feromagnetice este mai mare ca temperatura Néel, T_N a fazei antiferomagnetice. Dacă asupra celor două faze acționează un cîmp magnetic ridicat, la temperaturi situate între T_c și T_N , spinii particulelor feromagnetice vor fi aliniați în cîmp. În cazul cînd materialul este răcit sub T_N , spinii oxidului de cobalt aflați în planul situat la interfața cu feromagnetul vor fi aliniați în mod feromagnetic, în timp ce în planul următor direcția spinilor este antiparalelă comparativ cu primul etc. După ce antiferomagnetul este complet ordonat, anizotropia magnetocristalină împiedică orice modificare a direcțiilor spinilor, ca urmare a interacțiilor magnetice în lungul suprafețelor lor de separare. Acest model (al anizotropiei schimbului) poate explica calitativ unele trăsături caracteristice în comportarea magnetică la temperaturi joase și anume curba de histerezis deplasată și anizotropia unidirecțională în starea răcită în cîmp.

Curba de histerezis deplasată și anizotropie unidirecțională la temperaturi joase după călire, caracteristice sistemului avînd două faze Co—CoO au fost observate și în alte sisteme [407—408]. Astfel un număr

mare de soluții solide ca Ni—Mn [417, 418], (NiFe)₃Mn [419], Co—Mn [420], Cu—Mn și Ag—Mn [421—428] au proprietăți magnetice similare cu acelea ale sistemului Co—CoO. Printre soluțiile solide care prezintă efecte ale anizotropiei de schimb, în anumite domenii de compoziție menționăm Fe—Al [429], Au₃Mn dezordonat [430], V—Mn [431], Au—Fe [412, 432—436], Cu—Fe [437], Pd—Cr [431, 438], Rh—Fe [439], Mo—Fe [440], aliaje ale ytriului și scandiului cu pământuri rare [441] etc.

Comportarea sistemelor de mai sus este descrisă de Kouvel [423] considerând ansambluri de domenii incorporând perechi de regiuni feromagnetice și antiferomagnetice (în soluții solide avînd o singură fază) acestea interacționînd între ele. Pentru caracterizarea comportării aliajelor cu conținut ridicat de impurități 3d care prezintă un amestec de interacții feromagnetice și antiferomagnetice s-a introdus termenul de *mictomagnetism* [431, 406]. Comportarea magnetică a materialelor de tip sticle de spin-mictomagnetice amintesc de magnetizarea remanentă a monodomeniilor fero- și antiferomagnetice studiate de Néel [442].

Aliajele mictomagnetice sînt superparamagnetice la temperaturi ridicate. După răcire, orientările spinilor îngheață (sau sînt fixate) fără a apare o ordine magnetică de rază mare de acțiune. Aceasta dă naștere la o istorie termo-magnetică și efecte dependente de timp, fenomenele fiind însă mult mai complexe decît în cazul sticlelor de spin.

Să exemplificăm această comportare analizînd rezultatele experimentale obținute în cazul aliajului mictomagnetic Au_{0,8}Mn_{0,2} [408] (fig. VII.61). Se observă că sub o anumită temperatură, magnetizarea tinde să se apropie de o valoare constantă, dacă proba e răcită în cîmp magnetic. Pe de altă parte, dacă proba este răcită în cîmp nul la o temperatură joasă și apoi măsurată, în cîmp constant H , prin creșterea temperaturii, magnetizarea inițial va crește și va atinge o valoare maximă la T_M , care depinde de cîmpul H . La temperaturi mai ridicate ca T_M magnetizarea va avea aceleași valori ca și înainte de răcire. Similar cu sticlele de spin, magnetizarea la temperaturi $T < T_M$ nu este determinată numai de valoarea instantanee a temperaturii și cîmpului, aceasta

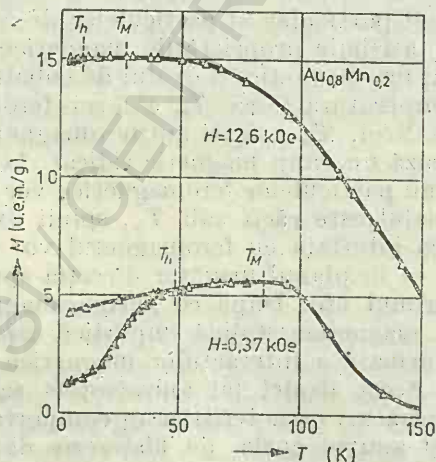
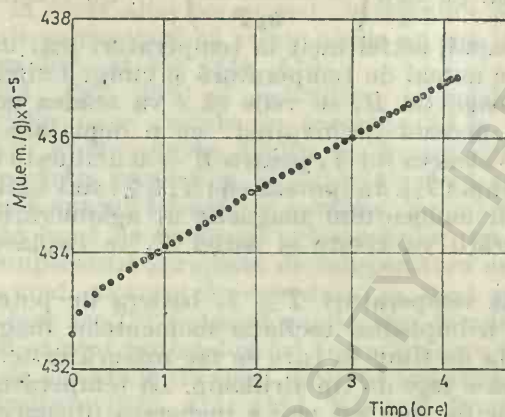


Fig. VII. 61. — Dependența de temperatură a magnetizării aliajului Au + 20% at. Mn, Δ răcit în cîmpul H , ∇ răcit normal.

depinzînd și de istoria termomagnetică a probei. Temperatura, T_h , la care efectele istoriei termomagnetice devin observabile, depinde de cîmpul folosit pentru măsurători. Magnetizarea, într-o anumită zonă de tem-

peratură sub T_M , variază de asemenea cu timpul, urmărind modificările cîmpului aplicat [443, 444]. La temperaturi mai mici ca T_h apare remanența. Magnetizarea este dependentă de timp, ca de exemplu în cazul

Fig. VII. 62. — Dependența de timp a magnetizării la 4,2 K, la aliajul Au + 45% Fe prelucrat la cald.



aliajului Au + 5% Fe prelucrat la cald [433] (fig. VII.62). Se constată o creștere a magnetizării funcție de timpul scurs de la aplicarea cîmpului magnetic ce are o valoare de $1 \cdot 10^6$ A/m (12,6 kOe).

În această zonă de temperaturi comportarea observată este asemănătoare cu aceea a unui sistem „viscos” și a fost explicat de Beck și colab. utilizînd modele relativ simple [431, 407]. Se consideră că în aliajele micro-magnetice tipice, aglomerările magnetice reprezintă aproximativ 1% din volum. Momentele magnetice individuale ce rămîn în afara acestor aglomerări, pe măsură ce temperatura scade sînt „înghețate” urmînd direcții distribuite aleator. Ca rezultat al interacției de schimb între aglomerările magnetice și matricea de sticle de spin „înghețată”, la temperaturi suficient de joase, oscilației în direcție a momentelor aglomerării ca urmare a agitației termice îi este opusă o barieră de potențial ϵ . Un cîmp de inducție $B = \mu_0 H$ poate roti momentele gigant ale aglomerării în etape succesive. În aceste condiții modificarea în timp a magnetizării este dată de

$$\frac{dM}{dt} = f(M) \exp \left(- \frac{\epsilon - \mu B}{k_B T} \right), \quad (\text{VII.16.8})$$

unde $f(M)$ tinde spre zero cînd magnetizarea se apropie de ultima valoare M_u , corespunzător temperaturii T și cîmpului B considerat.

Integrînd relația (VII.16.8) între limitele M_0 pentru $t = 0$ și M la timpul t avem

$$\int_{M_0}^M \frac{dM}{f(M)} = \exp \left(- \frac{\epsilon - \mu B}{k_B T} \right) \int_0^t dt, \quad (\text{VII.16.9})$$

sau

$$F(M) - F(M_0) = t \exp \left(- \frac{\epsilon - \mu B}{k_B T} \right). \quad (\text{VII.16.10})$$

În cazul aliajelor Cu—Mn [443, 408] datele experimentale evidențiază că $F(M) = (M - M_u)^{-1}$. Timpul τ necesar pentru ca magnetizarea să se modifice de la valoarea M_0 la M_u nu depinde de $F(M)$ și este proporțional cu $\exp\left(-\frac{\epsilon - \mu B}{k_B T}\right)^{-1}$. Cu creșterea temperaturii T , t scade

exponențial, astfel încît la temperaturi mai mari ca T_h magnetizarea va depinde numai de temperatură și cîmp. Luînd în considerare și variabila cîmp magnetic H , se vede că t va scădea odată cu creșterea cîmpului extern, aceasta „echivalînd” cu o deplasare a lui T_h spre temperaturi joase. Valoarea lui T_h pentru $H \rightarrow 0$ definește temperatura la care dispare remanența (T_r). În ipoteza că (H, t, ϵ) sînt egale, T_h va scădea pe măsura creșterii momentului magnetic al aglomerării. Prin călire, dimensiunea aglomerării va crește și astfel T_h se deplasează spre temperaturi mai joase.

La temperaturi $T > T_r$ bariera de potențial ϵ nu este suficientă pentru a împiedica oscilația momentelor magnetice ale aglomerărilor pe perioada de timp în care se fac măsurătorile. În acest caz magnetizarea urmează o lege de tip Brillouin. La temperaturi destul de mari, matricea de sticle de spin nu mai e înghețată (dispare bariera de potențial ϵ) și comportarea aliajului devine superparamagnetică.

La temperaturi scăzute $k_B T \ll (\epsilon - \mu B)$, momentele aglomerărilor magnetice sînt „înghețate”, ca urmare a interacțiilor cu matricea de sticle de spin înghețată. Anizotropia magnetocristalină a aliajelor de Cu—Mn [445] este însă nulă. Ca urmare, se presupune, că direcțiile de ușoară magnetizare locale sînt orientate în mod aleator. În consecință în absența cîmpului magnetic, odată cu răcirea probei, momentele gigant vor fi orientate la întîmplare și nu apare un cîmp remanent la temperaturi joase (fig. VII.63) [426]. „Curba de histerezis” deplasată apare ca urmare a remanenței unidirecționale la temperaturi joase, după răcirea în cîmp magnetic. Remanența unidirecțională reprezintă momentul total al aglomerărilor magnetice aliniate în timpul răcirii. Magnetizarea aglomerării va crește cu cîmpul magnetic aplicat în timpul răcirii, pînă la atingerea saturației.

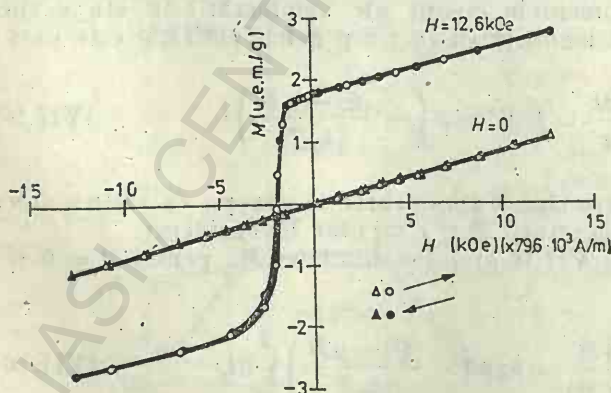


Fig. VII. 63. — Dependența de cîmp a magnetizării la aliajul Cu + 25% Mn, răcit în cîmp $H = 0$ și respectiv $H = 12,6 \text{ kOe}$ ($\times 79,6 \cdot 10^3 \text{ A/m}$).

Măsurătorile prin difracție de neutroni [446, 447] arată că în aliajul $\text{Cu}_{75}\text{Mn}_{25}$ răcit lent sînt regiuniordonate atomic avînd un „diametru” mediu corespunzător la 3 lungimi de celulă unitate. Aceasta ar corespunde la aproximativ 27 atomi de Mn aflați într-o regiuneordonată, sau un

moment gigant mediu la 300 K de $108 \mu_B$, în cazul cînd atomii sînt aliniați feromagnetic. Valoarea de $140 \mu_B$ determinată din datele magnetice [426] imediat sub temperatura de 300 K este în concordanță rezonabilă cu dimensiunea estimată a regiunilorordonate cristalografic. Pare astfel că aglomerările magnetice în acest aliaj corespund cu regiunileordonate atomic. Datele experimentale evidențiază că aceste aliaje nu sînt antiferomagneți clasici chiar pentru 70% at Mn [448, 449].

Ford și Mydosh [424, 427, 435] și Schielling și colab. [450] studiază comportarea aliajelor unor metale de tranziție $3d$ în matrice nemagnetice ca AuFe, AuCr, AuMn, AgMn, CuMn, în domeniul de concentrație 0,5 la 10% at impurități magnetice. Se evidențiază că rezistivitatea acestor sisteme prezintă anumite trăsături comune: un maxim bine definit la temperaturi înalte legat de formarea aglomerărilor, un termen liniar în temperatură, la temperaturi apropiate de temperatura de ordine (aglomerări „înghețate” avînd momentele orientate în mod aleator), iar la temperaturi joase o lege în $T^{3/2}$ datorită excitațiilor localizate.

Pînă în anul 1975, au existat puține lucrări teoretice care să justifice comportarea aliajelor de tip sticle de spini, acestea analizînd numai domenii de temperatură limitate [342, 414, 415]. Klein și Brout [415] au analizat comportarea magnetică a acestora ca rezultat al distribuției aleatoare a unui cîmp intern unidimensional avînd probabilitatea $p_1(H_M)$ astfel că $p_1(0) \propto c^{-1}$, unde c este concentrația de impurități.

Edwards și Anderson [451] au propus un model teoretic pentru sticlele de spini în care interacțiunile între spinii ionilor introduși în matrice, oscilează în semn, funcție de distanță. În acest caz apare fero- sau antiferomagnetismul, starea fundamentală fiind dată de situația în care spinii sînt aliniați în direcții bine definite, orientate însă în mod aleator. Existența unor direcții preferate afectează orientarea spinilor conducînd la un maxim în susceptivitatea magnetică la o temperatură critică. Modelul a fost extins [452] considerînd interacțiunile de schimb distribuite gaussian însă în jurul unei valori medii diferite de zero și considerînd natura cuantică a spinilor. Binder [405] combină acest model cu conceptul de aglomerări superparamagnetice, îmbunătățînd concordanța cu datele experimentale. Smith [453] dezvoltă un model pentru aglomerări magnetice în sticlele de spini și mictomagneți în scopul de a prezenta o descriere a acestora independentă de model și de a evidenția modul cum tranzițiile sticlelor de spin observate prin măsurători ale susceptivității, în cîmp mic, sînt consecința unui tip particular de comportare superparamagnetică a aglomerărilor individuale. Kaneyoshi [454] prezintă un model pentru sticle de spini, folosind conceptul de cîmp efectiv.

O sinteză de date privind proprietățile magnetice analizate folosind modelele prezentate mai sus a fost dată de Mydosh [455], Heber [456] Anderson [457] și Binder [405].

VII.17. Aproximația potențialului coerent (APC) la studiul proprietăților magnetice ale aliajelor

VII.17.1. Considerații generale

În prezentarea modelului de bandă rigidă (paragraful VII.10) am analizat totodată și limitările acestuia, rezultat al faptului că nu poate descrie ansamblul proprietăților magnetice ale aliajelor. În cele ce ur-

mează vom discuta un alt model care reproduce în general bine comportarea observată experimental a acestor sisteme.

Lang și Ehrenreich [458] au propus un model al „polarității minime” în care se consideră un transfer mic de sarcină între atomii constituenți ai cristalului. Modelul polarității minime presupune că după

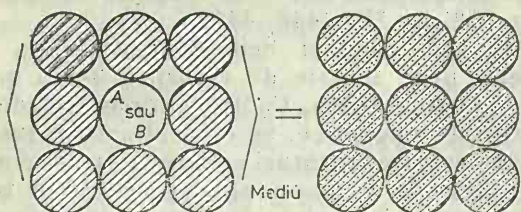


Fig. VII. 64. — Mediul efectiv. Cercul hașurat și punctat reprezintă un atom având un potențial coerent ce caracterizează mediul efectiv.

aliere constituenții păstrează configurațiile atomice respective (de exemplu $3d^{10}4s$ pentru cupru și $3d^94s$ pentru nichel). Astfel, spre deosebire de modelul de bandă rigidă, unde fiecare poziție are un însemnat caracter ionic, modelul polarității minime implică neutralitatea sarcinii locale.

Pentru cristalele perfecte, analiza proprietăților sistemului se reduce, în acord cu teorema Bloch, la rezolvarea ecuației Schrödinger într-o celulă unitate. Acest lucru nu mai este posibil în sisteme dezordonate structural, respectiv la aliaje având o structură cristalină perfectă în care nodurile rețelei sînt ocupate însă în mod aleator de diferiți atomi constituenți ai aliajului. În acest caz metoda potențialului coerent se dovedește deosebit de utilă. Potențialul coerent reprezintă un potențial periodic care permite calculul proprietăților unielelectronice în sisteme dezordonate cristalografic. Potențialul coerent se alege astfel încît să aibă proprietățile de simetrie ale rețelei cristaline a aliajului, deci să neglijeze diferența între natura atomilor constituenți. Mediul efectiv se determină astfel ca fluctuația potențialului să fie în medie nulă. Astfel, această metodă este analoagă cu aproximația cîmpului molecular în magnetism, situația fiind explicitată în figura VII.64 [459]. Să considerăm că în fiecare nod al rețelei cu excepția unuia, un atom are potențial coerent „încă” necunoscut. Pentru un aliaj binar un atom în nodul respectiv (poate fi A sau B) se poate găsi cu probabilitate x și $1 - x$ (reprezentînd concentrațiile constituenților). Astfel, problema se reduce la aceea a unei singure impurități într-un mediu efectiv și se rezolvă exact, odată ce se specifică mediul efectiv, definit prin potențialul coerent. Potențialul coerent se determină în mod selfconsistent.

VII.17.2. Potențialul coerent

Aproximația potențialului coerent s-a dezvoltat plecînd de la teoria împrăstierii multiple în aproximația „unei poziții” [460]. Să notăm prin $\mathcal{H}$ hamiltonianul aliajului cu N poziții echivalente pentru o configurație dată. Dacă cunoaștem funcția Green uniparticulă atașată hamiltonianului $\mathcal{H}$, putem determina toate proprietățile unielelectronice ale sistemului. Funcția Green corespunzătoare hamiltonianului $\mathcal{H}$ este

$$G(z) = (z - \mathcal{H})^{-1}. \quad (\text{VII.17.1})$$

Hamiltonianul $\mathcal{H}$ descrie o configurație dată de atomi A și B (pentru un aliaj binar). Sînt însă mai multe configurații microscopice ale atomilor, corespunzător unei concentrații date a aliajului. Ne interesează deci funcția Green, mediată pe acest ansamblu de configurații posibile ale atomilor. În acest caz funcția Green ce determină observabilele uniparticulă ale sistemului este

$$\langle G(z) \rangle = \langle (z - \mathcal{H})^{-1} \rangle. \quad (\text{VII.17.2})$$

Cunoscînd $\langle G(z) \rangle$ putem determina densitatea de stări $\eta(\epsilon)$

$$\eta(\epsilon) = -(\pi N)^{-1} \text{ImTr} \langle G(\epsilon + i0) \rangle \quad (\text{VII.17.3})$$

și deci toate proprietățile uniparticulă ale sistemului.

Spre deosebire de $G(z)$, $\langle G(z) \rangle$ are întreaga simetrie a rețelei „goale” a sistemului. Hamiltonianul efectiv $\mathcal{H}_{ef}$ care caracterizează cristalul „mediat” (în care nu mai există diferențe în natura atomilor) se poate defini prin relația

$$\langle G(z) \rangle = (z - \mathcal{H}_{ef})^{-1}. \quad (\text{VII.17.4})$$

Calculul lui $\eta(\epsilon)$ se reduce astfel la determinarea lui $\mathcal{H}_{ef}$.

Fie $\mathcal{K}(z)$, prima aproximație pentru hamiltonianul efectiv exact $\mathcal{H}_{ef}$, care are întreaga simetrie a rețelei. Funcția Green atașată operatorului $\mathcal{K}(z)$ este

$$R(z) = (z - \mathcal{K})^{-1}. \quad (\text{VII.17.5})$$

Din teoria împrăstierii multiple [460] sînt cunoscute relațiile

$$\langle G \rangle = R + R(\mathcal{H}_{ef} - \mathcal{K}) \langle G \rangle. \quad (\text{VII.17.6})$$

Notînd prin T matricea de împrăstiere, avem

$$\langle G \rangle = R + R \langle T \rangle R. \quad (\text{VII.17.7})$$

Relațiile (VII.17.6) și (VII.17.7) ne permit exprimarea hamiltonianului efectiv exact

$$\mathcal{H}_{ef} = \mathcal{K} + \langle T \rangle (1 + R \langle T \rangle)^{-1}. \quad (\text{VII.17.8})$$

Relația de mai sus poate fi folosită în două moduri: (a) se stabilește $\mathcal{K}$ din considerente fizice și se calculează $\langle T(\mathcal{K}) \rangle$ și deci și $\mathcal{H}_{ef}$. Această metodă nu este selfconsistentă și poate fi utilizată numai în domeniile în care anumiți parametri iau valori limită; (b) se pune condiția

$$\langle T(\mathcal{K}) \rangle = 0. \quad (\text{VII.17.9})$$

Din aceasta se obține o valoare $\mathcal{K}$ care conform cu ecuația (VII.17.8) este chiar $\mathcal{K} \equiv \mathcal{H}_{ef}$. Aceasta reprezintă o metodă selfconsistentă. În acest mod definim o rețea regulată, în care un potențial pînă acum necu-

noscute, este „situat” în fiecare poziție. Electronii se presupun a se propaga prin mediul efectiv ce urmează a fi determinat, caracterizat prin $R = (z - \mathcal{K})^{-1}$, și propagarea este modificată prin fluctuația aleatoare a potențialului la fiecare poziție. Modificarea mediei este dată prin (VII.17.9) și această ecuație determină pe $\mathcal{K}$. Aceasta reprezintă în fapt aproximația potențialului coerent.

Metoda împrăstierii multiple poate fi folosită în cazul când potențialul periodic variabil ($\mathcal{H} - \mathcal{K}$) se poate descompune într-o sumă după $\mathcal{V}_n$, reprezentând contribuțiile fiecărui atom împrăstietor asociat pozițiilor a_n . În acest caz avem

$$\mathcal{H} - \mathcal{K} = \sum_n \mathcal{V}_n. \quad (\text{VII.17.10})$$

Din relațiile $G = R + R(\mathcal{H} - \mathcal{K})G$ și $G = R + RTR$ obținem

$$T = \sum_n \mathcal{V}_n(1 + RT). \quad (\text{VII.17.11})$$

Vom descompune pe T într-o sumă după contribuțiile provenind de la „împrăstietori” individuali:

$$T = \sum_n Q_n \quad (\text{VII.17.12})$$

unde

$$Q_n = \mathcal{V}_n(1 + R \sum_n Q_n). \quad (\text{VII.17.13})$$

Introducând matricea de împrăstiere $T_n = \mathcal{V}_n(1 - R\mathcal{V}_n)^{-1}$, în cazul când numai potențialul din nodul n ar fi perturbat, respectiv $\mathcal{H}$ ar fi diferit de $\mathcal{K}$ numai pentru contribuția din nodul n , avem

$$T_n = \mathcal{V}_n(1 + R\mathcal{V}_n) \quad (\text{VII.17.14})$$

Dacă ceilalți atomi vecini contribuie și ei la împrăstiere (cum $\mathcal{V}_n \neq \mathcal{K}$), T_n se va înlocui prin Q_n matricea de împrăstiere a nodului n care include și influența vecinilor. Utilizând relația $\mathcal{V}_n = T_n(1 - R\mathcal{V}_n)$ obținem:

$$\begin{aligned} Q_n &= T_n - T_n R \mathcal{V}_n + T_n(1 - R\mathcal{V}_n) R \sum_m Q_m = \\ &= T_n[1 + R \sum_m Q_m - R\mathcal{V}_n(1 + R \sum_m Q_m)] = T_n[1 + R \sum_{m \neq n} Q_m]. \end{aligned} \quad (\text{VII.17.15})$$

Deci, intensitatea corespunzătoare unui atom împrăstietor din aliaj, Q_n , se obține ca un produs între un factor care dă intensitatea elementului împrăstietor izolat și un factor care exprimă transformarea unei incidente la poziția n , într-o undă efectivă datorită împrăstierilor multiple din aliaj. În acest caz

$$T = \sum_n T_n + \sum_n T_n R \sum_{m \neq n} T_m + \dots \quad (\text{VII.17.16})$$

Mediind pe ansamblu relațiile (VII.17.12) și (VII.17.15) obținem

$$\langle T \rangle = \sum_n \langle Q_n \rangle, \quad (\text{VII.17.17})$$

unde

$$\begin{aligned} \langle Q_n \rangle &= \langle T_n (1 + R \sum_{m \neq n} Q_m) \rangle = \\ &= \langle T_n \rangle (1 + R \sum_{m \neq n} \langle Q_m \rangle) + \langle T_n R \sum_{m \neq n} (Q_m - \langle Q_m \rangle) \rangle. \end{aligned} \quad (\text{VII.17.18})$$

Primul termen reprezintă efectul unei mediate „văzute” de atomul n , iar termenul al doilea fluctuația unei efective, care, în aproximația de față o vom neglija. În acest caz obținem pentru $\langle Q_n \rangle$ expresia

$$\langle Q_n \rangle = \langle T_n \rangle (1 + R \sum_{m \neq n} \langle Q_m \rangle). \quad (\text{VII.17.19})$$

Aproximația ce am făcut-o este cunoscută sub denumirea „aproximația unei poziții”. Aceasta poate fi înțeleasă comparînd (VII.17.15) cu (VII.17.19). Decuplarea celor doi factori din relația (VII.17.15) corespunde cu înlocuirea termenului ce descrie dependența de configurație printr-o expresie ce descrie dependența de configurația mediată a aliajului. Această aproximație corespunde cu situația în care nu luăm în considerare împrăștierea pe grupuri de atomi ci numai pe cite un atom real „încrustat” într-un mediu efectiv.

Introducînd relația (VII.17.19) în (VII.17.8) obținem

$$\mathcal{H}_{ef} = \mathcal{K} + \sum_n \langle T_n \rangle (1 + R \langle T_n \rangle)^{-1}. \quad (\text{VII.17.20})$$

VII.17.3. Modelul unibandă

Vom analiza aliajul folosind aproximația electronilor strîns legați. În modelul unibandă utilizăm reprezentarea în funcții Wannier, fiecărui nod n îi vom asocia orbitalul atomic $|\Psi_n\rangle$. Să notăm prin $\mathcal{H}$ hamiltonianul unielectronic care descrie aliajul

$$\mathcal{H} = \mathcal{D} + W = \sum_n |\Psi_n\rangle \epsilon_n \langle \Psi_n| + \sum_{n \neq m} |\Psi_n\rangle t_{nm} \langle \Psi_m|. \quad (\text{VII.17.21})$$

Vom face următoarele ipoteze privitor la hamiltonianul de mai sus :

1). Valorile ϵ_n sînt nivele atomice obișnuite putînd lua doar două valori ϵ_A sau ϵ_B , după cum nodul n este ocupat de atomii de tip A și respectiv B ai aliajului binar. Energiile ϵ_n sînt deci, variabile independente putînd lua, la împlinire, fie valoarea ϵ_A fie ϵ_B (cu probabilitățile x și $1 - x$).

2). Admitem integralele de schimb, t_{nm} , independente de configurația aliajului, deci identice cu cele pentru un cristal perfect. Astfel elementele de matrice ale lui $W = \sum_{n \neq m} |\Psi_n\rangle t_{nm} \langle \Psi_m|$ nu sînt diagonale

fiind totuși invariante la translații. Aceasta face ca să luăm pe W ca hamiltonianul neperturbat al aliajului, iar $\mathcal{D}$ ca perturbația la acesta. Astfel definit operatorul W trebuie să fie diagonal în reprezentarea funcțiilor Bloch. Notind.

$$|\Psi_k\rangle = N^{-1/2} \sum_n \exp(ika_n) |\Psi_n\rangle, \quad \text{[(VII.17.22)]}$$

avem

$$\langle \Psi_k | W | \Psi_{k'} \rangle = \delta_{kk'} \sum_n t_{on} \exp(ika_n) = S(k) \Delta \delta_{kk'}. \quad \text{[(VII.17.23)]}$$

An notat prin Δ senzibilitatea benzii de energie iar $S(k)$ descrie dependența de k a acestei benzi.

Vom introduce unele notații și relații formale:

Deoarece $\mathcal{H}_{ef}$ și $\langle G(z) \rangle$ au întreaga simetrie a rețelei „goale”, acestea vor fi diagonale în reprezentarea funcțiilor Bloch. Folosind unități de energie în care $\Delta = 1$ avem:

$$\langle \Psi_k | \mathcal{H}_{ef} | \Psi_{k'} \rangle = [S(k) + \Sigma(z, k)] \delta_{kk'}, \quad \text{(VII.17.24)}$$

$$\langle \Psi_k | \langle G(z) \rangle | \Psi_{k'} \rangle = [z - S(k) - \Sigma(k, z)]^{-1} \delta_{kk'}. \quad \text{[(VII.17.25)]}$$

În aceste expresii $\Sigma(k, z)$ reprezintă potențialul coerent, deci acel potențial periodic de împrăștiere, care caracterizează cristalul mediat și pe care urmează să-l determinăm. Vom introduce o mărime auxiliară utilă în determinarea lui $\Sigma(k, z)$ și anume $F(z)$ definită prin:

a) reprezentarea Bloch

$$F(z) = N^{-1} \text{Tr} \langle G(z) \rangle = N^{-1} \sum_k \langle \Psi_k | \langle G(z) \rangle | \Psi_k \rangle; \quad \text{[(VII.17.26)]}$$

b) în reprezentarea prin funcții Wannier

$$F(z) = \sum_k \langle N^{-1/2} \Psi_k | \langle G(z) \rangle | N^{-1/2} \Psi_k \rangle = \langle \Psi_0 | \langle G(z) \rangle | \Psi_0 \rangle \quad \text{(VII.17.27)}$$

unde Ψ_0 reprezintă orbitalul Wannier localizat în nodul rețelei $n = 0$. Într-adevăr $\sum_k N^{-1/2} |\Psi_k\rangle = |\Psi_{n=0}\rangle = |\Psi_0\rangle$. Astfel $F(z)$ este o funcție de z și $\Sigma(k, z)$, deci de forma $F(z, \sum(k, z))$.

Pentru determinarea lui $\mathcal{H}_{ef}$ și implicit a lui $\Sigma(k, z)$ vom folosi rezultatele teoriei împrăștierii multiple, pe care le vom aplica la cazul concret al hamiltonianului considerat. Pentru aceasta vom alege o formă explicită pentru hamiltonianul $\mathcal{H}$, prima aproximație a lui $\mathcal{H}_{ef}$. Fie

$$\mathcal{H} = W = \sum_n |\Psi_n\rangle u(z) \langle \Psi_n|. \quad \text{(VII.17.28)}$$

Termenul cu $u(z)$ astfel ales este independent de k în reprezentarea Bloch, deci dependența de k este conținută numai în W . În acest caz:

$$\mathcal{H} - \mathcal{H} = \sum_n |\Psi_n\rangle (\epsilon_n - u(z)) \langle \Psi_n| = \sum_n \mathcal{V}_n. \quad \text{(VII.17.29)}$$

Deci $\mathcal{V}_n = |\Psi_n\rangle (\epsilon_n - u(z)) \langle \Psi_n|$ și ca atare putem folosi teoria împrăstierii multiple.

Matricea de împrăstiere pentru nodul n , $T_n = \mathcal{V}_n(1 - R\mathcal{V}_n)^{-1}$ se poate transcrie

$$T_n(z) = |\Psi_n\rangle \mathcal{V}_n [1 - \mathcal{V}_n F^0(z)]^{-1} \langle \Psi_n|, \quad (\text{VII.17.30})$$

unde

$$F^0(z) = \langle \Psi_0 | R(z) | \Psi_0 \rangle = F^0(z, u(z)). \quad (\text{VII.17.31})$$

Relația (VII.17.30) reprezintă expresia matricei T corespunzătoare unei impurități de tip Slater-Koster, „încrustată” în nodul n al unui cristal descris de hamiltonianul $\mathcal{H}$.

Media pe configurația cristalului, a lui $T_n(z)$, este

$$\begin{aligned} \langle T_n(z) \rangle &= |\Psi_n\rangle \left[\frac{x[\epsilon_A - u(z)]}{1 - [\epsilon_A - u(z)] F^0} + \frac{y[\epsilon_B - u(z)]}{1 - [\epsilon_B - u(z)] F^0} \right] \langle \Psi_n| = \\ &= |\Psi_n\rangle [x\tau_A + y\tau_B] \langle \Psi_n| = |\Psi_n\rangle \tau \langle \Psi_n|, \end{aligned} \quad (\text{VII.17.32})$$

unde τ_A, τ_B reprezintă matricea de împrăstiere a nodului n , dacă acesta este ocupat de un atom A , respectiv de un atom B .

Ținând seama de relația (VII.17.20), expresia hamiltonianului efectiv în prima aproximație este

$$\mathcal{H}_{ef} = W + \sum_n |\Psi_n\rangle [u(z) + \tau(1 + \tau F^0(z))^{-1}] \langle \Psi_n|. \quad (\text{VII.17.33})$$

Aproximația de ordinul unu de mai sus, este consecința faptului că hamiltonianul $\mathcal{H}$ reprezintă o primă aproximație a lui $\mathcal{H}_{ef}$.

Introducînd expresia (VII.17.33) în (VII.17.24) obținem

$$\Sigma(k, z) \equiv \Sigma(z) = u(z) + \tau(1 + \tau F^0(z))^{-1}. \quad (\text{VII.17.34})$$

Așa cum am precizat anterior (discuția privind relația (VII.17.8)) expresia de mai sus poate fi dezvoltată în două moduri.

În cele ce urmează ne vom limita la aproximația potențialului coerent, dat fiind faptul că pentru diferite condiții la limită, acesta conduce la aceleași rezultate ca și cele obținute prin celelalte aproximații. În metoda APC considerată, se caută $\mathcal{H} \equiv \mathcal{H}_{ef}$, pe baza unei condiții de selfconsistență obținută din relația (VII.17.20)

$$\langle T_n(\mathcal{H}) \rangle = 0. \quad (\text{VII.17.35})$$

În modelul ales de noi $\langle T_n \rangle$ este dat de relația (VII.17.3), $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{ef}$ se reduce la $u(z) = \Sigma(z)$, iar condiția de selfconsistență este

$$\tau(z) = 0. \quad (\text{VII.17.36})$$

În concordanță cu relația (VII.17.33) obținem

$$\mathcal{H}_{ef} = W + \sum_n |\Psi_n\rangle \Sigma(z) \langle \Psi_n|, \quad (\text{VII.17.37})$$

unde $\Sigma(z)$ reprezintă soluția ecuației (VII.17.36), adică

$$\frac{x[\epsilon_A - \Sigma(z)]}{1 - [\epsilon_A - \Sigma(z)]F(\Sigma)} = -\frac{y[\epsilon_B - \Sigma(z)]}{1 - [\epsilon_B - \Sigma(z)]F(\Sigma)}, \quad (\text{VII.17.38})$$

x și y reprezintă compozițiile respective ale aliajului ($x + y = 1$).

De aici rezultă

$$\Sigma(z) = \epsilon + xy\delta^2 \frac{F(\Sigma)}{1 + [\Sigma(z) + \epsilon]F(\Sigma)} \quad (\text{VII.17.39})$$

unde originea pentru energie s-a ales astfel ca

$$\epsilon_A = \frac{1}{2} \Delta\delta; \quad \epsilon_B = -\frac{1}{2} \Delta\delta; \quad \delta = \frac{\epsilon_A - \epsilon_B}{\Delta},$$

iar $\epsilon = x\epsilon_A + y\epsilon_B$.

Astfel cunoscând W sau densitatea de stări pe atom generată de acest hamiltonian, vom putea calcula toate proprietățile uniparticulă ale aliajului considerat.

VII.17.4. Aplicații la studiul aliajelor binare

Modelul APC propus inițial de Soven [386] pare o metodă potrivită de determinare a densității de stări în aliajele de substituție. Velicky și colab. [461] au evidențiat eficacitatea metodei APC utilizând un model simplu unibandă la aliaje paramagnetice. În cadrul acestei metode s-au studiat aliaje nemagnetice ca Ag—Au [462] Ag—Pd și Cu—Pd [463], calculele extinzându-se și la sistemele Cu—Ni, în faza paramagnetică [464, 465]. Hasegawa și Kanamori, folosind modelul unibandă, studiază aliajele cfc pe bază de nichel [466, 467] aliajele cfc pe bază de fier [467] cît și sistemele ternare Fe—Ni—Co [468, 469]. Se constată o concordanță satisfăcătoare între valorile calculate ale momentelor magnetice și datele experimentale. Deoarece benzile d în cristalele de tipul menționat mai sus se despică în cinci sub-benzi, un model mai complet ar trebui să considere atît degenerarea de spin cît și cea orbitală.

Pentru a exemplifica metoda descrisă în paragraful precedent vom discuta în cele ce urmează APC considerînd degenerarea orbitală, în aliaje cfc feromagnetice Co—Ni [470]. Aliajele feromagnetice sînt descrise folosind aproximația Hartree-Fock [166] a unui hamiltonian Hubbard generalizat

$$\begin{aligned} \mathcal{D} = & \sum_{i, \sigma, \mu} [\epsilon_{i\mu} + \mathcal{J}_{i\mu} \langle a_{i-\sigma\mu}^+ a_{i-\sigma\mu} \rangle + \sum_{\mu \neq \mu'} \mathcal{J}_{i\mu\mu'} \langle a_{i\sigma'\mu'}^+ a_{i\sigma'\mu'} \rangle - \\ & - \sum_{\mu \neq \mu'} \mathcal{J}_{i\mu\mu'} \langle a_{i\sigma\mu}^+ a_{i\sigma\mu} \rangle] a_{i\sigma\mu}^+ x_{i\sigma\mu} = \sum_{i, \sigma, \mu} \epsilon_{i\sigma\mu} a_{i\sigma\mu}^+ a_{i\sigma\mu}, \quad (\text{VII.17.40}) \end{aligned}$$

unde i și σ indică poziția și respectiv spinul iar μ reprezintă indexul degenerării orbitale. $\epsilon_{i\mu}$ este nivelul de energie al orbitalului atomic ocupînd poziția i , $\mathcal{J}_{i\mu}$ și $\mathcal{J}_{i\mu\mu'}$ reprezintă interacțiile Coulomb între doi electroni

în același orbital sau orbitale diferite, $\mathcal{I}_{i\mu\mu}$ este interacția de schimb între două orbitale. Operatorul $a_{i\sigma\mu}^\dagger$ creează un electron având spinul σ în orbitalul Wannier $|\Psi_{i\sigma\mu}\rangle$

Hamiltonianul total (VII.17.21) este $\mathcal{H} = \mathcal{D} + W$, unde W reprezintă hamiltonianul corespunzător transferului electronului între poziții diferite. Acesta se presupune independent de tipul de atomi ocupind nodurile rețelei. Nu se consideră o formă particulară pentru W [470], dar acesta trebuie să fie independent și diagonal în reprezentarea Bloch.

Ținând seama de relațiile (VII.17.38) și (VII.17.39) în cazul considerării degenerării orbitale și de spin avem

$$x\epsilon_{A\sigma\mu} + y\epsilon_{B\sigma\mu} - \Sigma_{\sigma,\mu}(z) - [\epsilon_{A\sigma\mu} - \Sigma_{\sigma,\mu}(z)]F_{\sigma\mu}(\Sigma)[\epsilon_{B\sigma\mu} - \Sigma_{\sigma,\mu}(z)] = 0, \quad (\text{VII.17.41})$$

unde $\Sigma_{\sigma,\mu}(z)$ reprezintă proiecția operatorului $\Sigma(z)$ — potențialul coerent — pe orbitalul μ cu spinul σ .

Funcția $F_{\sigma\mu}(\Sigma)$ poate fi explicitată plecând de la relațiile (VII.17.26) sau (VII.17.27). În aceste expresii vom introduce pe $\langle G(z) \rangle$ dat de expresia (VII.17.2) cât și de funcțiile de undă Ψ_k sau Ψ_n în reprezentarea Bloch și respectiv Wannier. Funcția Bloch este dată de relația (VI.2.4) iar trecerea la funcția Wannier se realizează folosind expresia (VII.17.22).

Densitatea de stări $\eta_\mu^0(\epsilon)$ corespunzătoare orbitalului μ generată de componenta nealeatoare a hamiltonianului W , în acord cu relația (VII.17.3) este

$$\eta_\mu^0 = -(\pi N)^{-1} \text{ImTr}[G^\circ(\epsilon + i0)], \quad (\text{VII.17.42})$$

unde $G^\circ(\epsilon + i0)$ este transformata Fourier a funcției $G^\circ(z)$ definită de

$$G^\circ(z) = (z - W)^{-1}. \quad (\text{VII.17.43})$$

Ținând seama de notațiile de mai sus se obține

$$F_{\sigma\mu}(\Sigma) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\eta_\mu^0(\epsilon)}{z - \Sigma_{\sigma\mu}(z) - \epsilon} d\epsilon. \quad (\text{VII.17.44})$$

Densitatea stărilor corespunzătoare atomilor i

$$\eta_{i\sigma\mu}(\epsilon) = -\pi^{-1} \text{Im} \left\{ \frac{F_{\sigma\mu}(\Sigma)}{1 - [\epsilon_{i\sigma\mu} - \Sigma_{\sigma\mu}(z)] F_{\sigma\mu}(\Sigma)} \right\}_{z=\epsilon+i0}, \quad (\text{VII.17.45})$$

unde $i = A, B$.

Densitățile de stări pe atomi (VII.17.42) ai aliajului, constituie parametri „de intrare”, care, inițial, trebuie cunoscuți. Numărul de electroni pe atom, spin și orbital, la $T = 0$ este

$$n_{i\sigma\mu} = \langle a_{i\sigma\mu}^\dagger a_{i\sigma\mu} \rangle = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \eta_{i\sigma\mu}(\epsilon) d\epsilon. \quad (\text{VII.17.46})$$

Nivelul Fermi ϵ_F se determină din condiția

$$\sum_{i,\sigma,\mu} x_i g_\mu n_{i\sigma\mu} = N_{\text{med}}. \quad (\text{VII.17.47})$$

Am notat prin x_i , concentrația de atomi i (x , dacă $i = A$, și y , dacă $i = B$) a aliajului, g_μ reprezintă ponderea orbitalului iar N_{med} numărul mediu de electroni pe atom. Deoarece $n_{i\sigma\mu}(\epsilon)$ depinde de $\eta_{i\sigma\mu}$ acesta trebuie determinat în mod selfconsistent.

Densitatea de stări pe atom, pe spin și orbital este cunoscută

$$\eta_{\sigma\mu}(\epsilon) = x\eta_{A\sigma\mu}(\epsilon) + y\eta_{B\sigma\mu}(\epsilon), \quad (\text{VII.17.48})$$

astfel vom putea calcula mărimile fizice de interes :

a) Momentul magnetic pe atom M

$$M = \sum_{\mu} g_{\mu} [x(n_{A\uparrow\mu} - n_{A\downarrow\mu}) + y(n_{B\uparrow\mu} - n_{B\downarrow\mu})]. \quad (\text{VII.17.49})$$

b) Sarcina totală (fracțională) și momentul magnetic (fracțional) pe orbitalul μ

$$\tau_{\mu} \text{ sarcină} = \frac{g_{\mu} [x(n_{A\uparrow\mu} + n_{A\downarrow\mu}) + y(n_{B\uparrow\mu} + n_{B\downarrow\mu})]}{N_{\text{med}}}, \quad (\text{VII.17.50})$$

$$\tau_{\mu} \text{ spin} = \frac{g_{\mu} [x(n_{A\uparrow\mu} - n_{A\downarrow\mu}) + y(n_{B\uparrow\mu} - n_{B\downarrow\mu})]}{M}. \quad (\text{VII.17.51})$$

Aceste ultime două mărimi reprezintă coeficienții contribuției principale a factorului de formă asimetric, în studii de raze X și difracție de electroni în aliaje $3d$ [471] și deci pot fi comparate cu datele experimentale.

c). Prezența electronilor s .

Dacă considerăm forma benzii s complet independentă de electronii d , magnetizarea s se presupune a fi în întregime indusă de electronii d [472]. Neconsiderind și alte efecte de polarizare, hamiltonianul sistemului este dat de

$$\mathcal{H}_s = \sum_{k,\sigma} \epsilon_{k\sigma} a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} + \sum_{i,\mu} N^{-1} \mathcal{J}_{sd} \langle a_{i\sigma\mu}^+ a_{i\sigma\mu} \rangle + W_s, \quad (\text{VII.17.52})$$

unde $\mathcal{J}_{sd}$ reprezintă interacția de schimb $s-d$, $a_{k\sigma}^+$ reprezintă operatorul ce crează un electron s , și în starea k . W_s dă formă benzii s și se presupune a fi aceeași pentru cei doi constituenți ai aliajului. Densitatea de stări s este

$$\eta_{\sigma}^{(s)}(\epsilon - \epsilon_{\sigma}^{(s)}), \quad (\text{VII.17.53})$$

unde

$$\epsilon_{\sigma}^{(s)} = \mathcal{J}_{sd} N^{-1} \sum_{i,\mu} \langle a_{i\sigma\mu}^+ a_{i\sigma\mu} \rangle = \mathcal{J}_{sd} n_{\sigma}^{(3d)}. \quad (\text{VII.17.54})$$

Astfel despicarea prin schimb este proporțională cu momentul magnetic al elementelor de tranziție $3d$

$$\Delta\epsilon^{(s)} = \epsilon_{\uparrow}^{(s)} - \epsilon_{\downarrow}^{(s)} = \mathcal{J}_{sd} [n_{\uparrow}^{(3d)} - n_{\downarrow}^{(3d)}] = \mathcal{J}_{sd} n^{(3d)}. \quad (\text{VII.17.55})$$

Să schițăm, în cele ce urmează, modul de calcul [470] al mărimilor de interes.

Ecuatiile transcendente (VII.17.41), (în număr de patru), pot fi rezolvate numeric utilizând metoda Raphson-Newton [473], plecând de la un set de valori de încercare n_{ion} . Valorile obținute n_{ion} sînt folosite din nou, utilizînd un procedeu de iterație, pentru a obține selfconsistența. În rezolvarea ecuației (VII.17.41) este important a obține soluția fizică corectă, care poate fi evidențiată din comportarea asimptotică

$$\lim \Sigma_{\sigma,\mu}(z) = x \epsilon_{\text{ion}} + y \epsilon_{\text{ion}} = \epsilon_{\sigma,\mu}. \quad (\text{VII.17.56})$$

Numai una din soluții și conjugata acesteia au o formă asimptotică. Ele dau densitățile de stări ale electronilor avînd spinii opuși. Din acestea trebuie să alegem soluția fizică.

Leoni și Sacchetti [470] calculează densitatea de stări la aliajele Co-Ni, utilizînd funcțiile de intrare $\eta_{\text{ion}}^0(\epsilon)$ obținute de Hodges și Ehrenreich [474]. Parametrii $\mathcal{J}_i$, $\mathcal{J}_f$ sînt astfel încît $\mathcal{J}_{ef} = \mathcal{J} + 4\mathcal{J}$ este în bună concordanță cu interacția „efectivă” utilizată în modelul unibandă [472, 475] (tabelul VII.6).

TABELUL VII. 6

Parametrii utilizați în calculul densității de stări la aliajele Co-Ni

	$\mathcal{J}_i(\text{Ryd.})$	$\mathcal{J}_f(\text{Ryd.})$	$\mathcal{J}_{ef} = \mathcal{J}_i + 4\mathcal{J}_f$	ϵ_{ion}	ϵ_{ion}
Ni	0,111	0,020	0,191	-0,369	-0,380
Co	0,183	0,008	0,215	-0,771	-0,768

Valorile calculate ale momentelor magnetice sînt prezentate în figura VII.65, comparativ cu datele experimentale [476], din care s-au

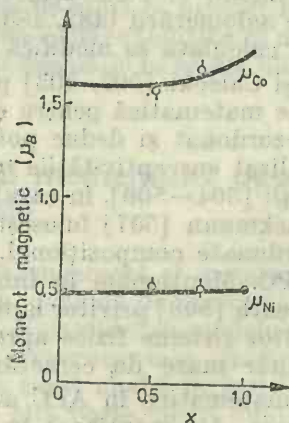


Fig. VII. 65. — Momentele magnetice ale cobaltului și nichelului calculate (linie plină), comparativ cu datele experimentale.

scăzut contribuțiile orbitale. Se constată că aceste două seturi de valori sînt concordante. Momentele magnetice totale [477, 478] determinate experimental sînt de asemenea în acord cu cele calculate.

Aproximația potențialului coerent este folosită frecvent în ultimii ani, la studiul aliajelor dezordonate cristalografic. Yonezawa și Morigaki [479] cit și Kanamori [480] sintetizează aspectele fundamentale ale acestei metode cit și aplicațiile la aliajele feromagnetice ale metalelor de tranziție. Schwartz și colab. [481] trec în revistă tehnicile utilizate în analizele teoretice ale structurii electronice a aliajelor, de substituție, dezordonate. Utilizând două modele de hamiltonian, se compară aproximația potențialului coerent cu aproximația matricei T medii. Schwartz și Siggia [482] utilizează modelul unibandă în studiul structurii electronice al aliajelor binare dezordonate. Studiile teoretice precedente se dezvoltă urmărindu-se efectele „aglomerărilor” asupra proprietăților electronice a aliajelor binare dezordonate [483]. Modelul APC se utilizează apoi în analiza efectelor integralelor de transfer aleatoare în modelul legăturilor tari, la aliajul binar cit și la studiul ordinii de rază mică de acțiune în metalele lichide [484] Kirkpatrick și Eggarter [485] discută stările localizate în aliaje binare. Teoria electronică uniparticulă pentru aliajele ternare dezordonate se dezvoltă în aproximația unei poziții. Atât tehnica diagramatică selfconsistentă cit și APC sînt echivalente în stabilirea ecuațiilor pentru determinarea selfenergiei electronului în funcția Green unielectronică medie [486]. Schwartz și Bansil [487] evaluează spectrul electronic mediu în aliaje binare dezordonate. Aproximația unei poziții se reformulează în funcție de valorile medii ale operatorului de împrăștiere total, obținându-se ecuațiile corespunzătoare aproximațiilor matricei T medii și potențialului coerent. Stern și Zin [488] prezintă o cale de generalizare a metodei potențialului coerent care se aplică la un model unibandă, în cazul acoperirii funcțiilor de undă ale vecinilor de ordinul unu, folosind un potențial generalizat ce consideră o zonă largă de posibilități fizice ale modelului.

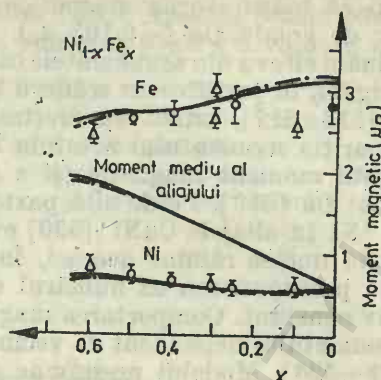
Metoda APC corespunde la aproximația unei poziții, aceasta este dezvoltată în studiul sistemelor dezordonate unde este importantă corelația statistică a atomilor vecini. S-au dezvoltat două modele în extinderea APC: (a) ce includ efectele aleatoare nediagonale [489—491]; (b) ce includ efectele aglomerării [482, 483, 492—501]. Se evidențiază că densitatea de stări calculată se modifică cu numărul atomilor în aglomerare.

Pottier și Calecki [502, 503] plecînd de la raționamente calitative obțin o expresie matematică pentru concentrația locală fluctuantă a aliajului binar dezordonat și deduc potențialul local fluctuant. În modelul APC s-au analizat susceptibilitățile magnetice dinamice folosindu-se diferite aproximații [504—506], în cazul unui orbital sau a mai multor orbitali. Cyrot-Lackmann [507] folosește dezvoltarea în momente, în cazul aliajelor dezordonate compozițional. Aceasta permite o metodă nouă de obținere a APC. Menționăm în final lucrarea de sinteză a lui Elliott, Krumhansl, Leath [508] privitor la teoria și proprietățile cristalelor dezordonate și a altor sisteme fizice apropiate de acestea, lucrare ce sintetizează un număr mare de cercetări.

Modele matematice în APC au fost folosite la studiul unor aliaje binare și ternare. Am menționat în paragraful VII.17.4 unele lucrări ce și-au propus să studieze dependența de concentrație a momentului magnetic al aliajelor elementelor de tranziție 3d. Să exemplificăm aceste studii. Dependența de concentrație a momentului magnetic al fierului și nichelului [467] în aliajele Ni—Fe comparativ cu rezultatele experimentale sînt pre-

zentate în figura VII.66. Se observă o concordanță bună între valorile calculate și cele determinate experimental, deși se presupune o funcție aproximativă pentru densitatea de stări a metalelor etc.

Fig. VII. 66. — Dependența de concentrație a momentelor magnetice ale fierului, nichelului cit și momentului mediu pe atom de aliaj, calculate în APC comparativ cu rezultatele experimentale.



Sacchetti [509] analizează comportarea magnetică a aliajelor Cu—Ni incluzând și interacțiile interatomice. Gosh și Bhattacharyya [510] aplică APC la calculul structurii electronice a aliajelor Cu—Ni la 50% atomice Cu, atât în faza paramagnetică cit și feromagnetică, considerind un model care include interacțiile intraatomice și între orbitale, folosind aproximația Hartree-Fock.

Levin și colab. [511] calculează susceptivitatea de spin a aliajelor binare dezordonate structural: Pt—Pd, Rh—Pd, Ni—Rh, Ni—Pd. Aliajele binare sînt approximate printr-un model unibandă cu potențialele de împrăștiere de rază mică de acțiune determinate selfconsistent. Interacțiile Coulomb intraatomice sînt tratate în aproximația Hartree-Fock. Yamashita, Asano și Wakoh [512] calculează structura electronică a aliajelor Ni—Mn. În final, menționăm rezultatele experimentale obținute de Ertl și Wandelt [513], care prin studii de raze X la aliajele Ni—Cu, evidențiază că banda *d* a nichelului nu se umple chiar la concentrații de cupru mai mari de 55% at. Densitățile de stări la nivelul Fermi sînt în bună concordanță cu rezultatele teoretice [465] calculate în modelul APC. Pe de altă parte distribuția momentului magnetic în aceste aliaje concordă cu modelul APC [514].

VII.18. Modelul fenomenologic al momentului dependent de configurația atomică locală

În 1955, Jaccarino și Walker [515] sugerează că momentul magnetic al atomilor de fier, în sistemul Nb—Mo, depinde de numărul atomilor de Nb aflați în prima sferă de coordinație. Valabilitatea modelului este argumentată prin concordanța cu datele experimentale. În anii următori, un număr însemnat de lucrări folosesc acest model în justificarea rezultatelor măsurărilor magnetice. Pe de altă parte, acest model fenomenologic se argumentează teoretic folosind atât APC cit și descrierea Anderson, extinsă la aliaje magnetice concentrate.

Vom exemplifica pentru început modelul, în analiza comportării magnetice a aliajelor Cu—Ni. Pentru a evita unele neînțelegeri privind

valorile momentelor magnetice ale atomilor de nichel, precizăm că datele determinate prin măsurători la saturatie ($\mu_{Ni} = 0,606 \mu_B$) diferă de cele obținute prin difracție de neutroni ($\mu_{Ni} = 0,711 \mu_B$). Acesta este rezultatul faptului că măsurătorile magnetice includ și polarizarea de spin a electronilor de conducție ($-0,105 \mu_B$).

Să reluăm câteva din argumentele care infirmă valabilitatea modelului de bandă rigidă, în justificarea scăderii liniare a momentului magnetic al nichelului [516, 517], odată cu creșterea conținutului de cupru [518] și deci dispariția momentului acestuia la 53% at Cu. Menționăm astfel prezența unui moment magnetic (și a superparamagnetismului) la 70 și chiar 80% at Cu [519]. Pe de altă parte, deplasarea izomerică măsurată la nucleul ^{61}Ni în aliajele CuNi [520] evidențiază că densitatea de stări electronice la nucleu rămâne aceeași, în întreg domeniul de concentrație, în acord cu presupunerea că numărul de găuri d la atomul de Ni este aproximativ constant. Comportarea magnetică a aliajelor Cu—Ni folosind modelul momentului dependent de vecinătate este discutată de mai mulți autori [521—526]. Modelul presupune că descreșterea cu compoziția a momentului magnetic mediu al unui atom este rezultatul dispariției momentului acelor atomi care au un număr mai mic de atomi ca o valoare critică n_c în prima sferă de coordinație. Aceasta poate fi exprimată prin relația

$$\mu(x) = x P_{n_c}(x) M \quad (x = 1), \quad (\text{VII.18.1})$$

unde x reprezintă concentrația în element magnetic (de exemplu Ni), P_{n_c} probabilitatea ca un atom x să aibă n atomi magnetici din numărul maxim N aflat în prima sferă de coordinație

$$P_{n_c} = \sum_{n=n_c}^N P(x, n, N) = \frac{N!}{n!(N-n)!} x^n (1-x)^{N-n}. \quad (\text{VII.18.2})$$

Perrier și colab. [523] în cazul aliajelor $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$ admit că $\mu(n)$ are valoarea momentului la saturatie a nichelului μ_{Ni} , dacă $n_c \geq 8$ și respectiv este nul pentru $n_c < 8$ (fig. VII.67, curba b). Cable și colab. [524] admit o perturbație liniară a momentului

$$\mu(n) = \mu_0 - a(12 - n), \quad (\text{VII.18.3})$$

unde $a = 0,038 \mu_B$ (fig. VII.67 curba a).

Ito și Akimitsu [525] remarcă faptul că relația (VII.18.1) descrie bine comportarea magnetică în cazul unui conținut ridicat de nichel pentru $\mu(n) = \mu_0$ dacă $n_c \geq 8$ în timp ce în regiunea de concentrație critică datele experimentale sînt mai bine descrise folosind $\mu(n)$ dat de (VII.18.3). Astfel se admite că (figura VII.67.c) :

$$\mu(n) = \mu_0 - a(12 - n), \quad n \geq 8, \quad (\text{VII.18.4})$$

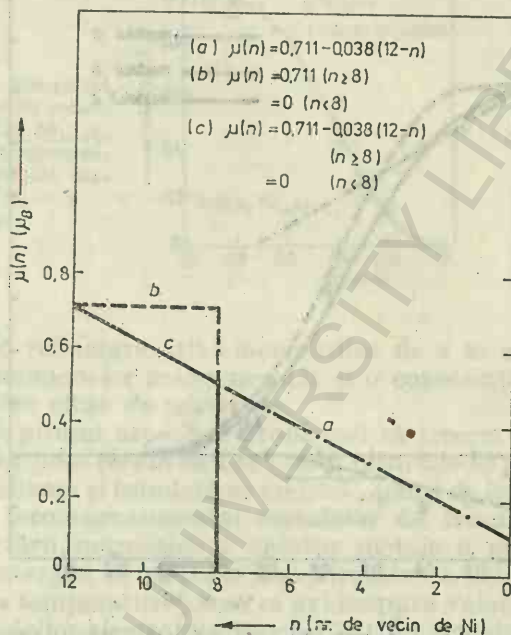
$$\mu(n) = 0, \quad n < 8.$$

În acord cu relația (VII.18.1) și folosind cele trei moduri de definiție a lui $\mu(n)$ s-a calculat dependența de concentrație a momentului magnetic.

Concordanța cu datele experimentale, folosind pentru $\mu(n)$ definiția dată de relația (VII.18.4) este mai bună (fig. VII.68).

În partea de jos, figură VII.67, am reprezentat dependența de concentrație a polarizării de spin difuze [525]. Aceasta scade, odată cu creșterea conținutului de cupru și se anulează pentru o valoare $x > 42\%$ at

Fig. VII. 67. — Tipuri de variație a lui $\mu(n)$ în funcție de numărul de atomi magnetici vecini.



Cu. Ca urmare, în regiunea de concentrație ($x > 42\%$ at Cu) momentul determinat prin măsurători la saturație coincide cu momentul real măsurat prin difracție de neutroni.

Rezumind discuția de mai sus, modelul definește un „atom magnetic” când acesta are ca vecini cel puțin $n_c = 8$ atomi similari în prima sferă de coordinație. Aceasta echivalează cu supoziție că între atomii de nichel au loc interacții magnetice de rază mică de acțiune. Robbins și colab. [521], în modelul fenomenologic, prezentat iau în considerare și interacțiile magnetice cu vecini aflați în sfera a doua de coordinație.

În discuția de pînă acum, am neglijat efectul „aglomerărilor” [526, 527] respectiv abaterile de la situația când aliajul este într-o stare de dezordine cristalografică ideală.

Modelul momentului dependent de vecinătate a fost folosit la descrierea proprietăților magnetice ale unor compuși ai cobaltului de tip CsCl [528—529] sau de tip MgCu_2 [530]. Se conchide că poate fi asociat un moment magnetic atomilor de cobalt ce formează grupuri de cel puțin trei atomi similari (fig. VII.69). În același model s-a descris și comportarea magnetică a unor aliaje ale fierului [531] cît și CuNiFe [522].

Brouers și colab. [532—534] analizează efectul configurației atomice locale asupra proprietăților magnetice ale aliajelor diluate și concentrate folosind aproximația potențialului coerent pe care o aplică la aliajele NiCu și NbMoFe. Efectul configurației atomice locale asupra formării

momentelor magnetice a fost analizat de Aoi și colab. [535] utilizând o extindere APC.

Miwa [536] dezvoltă APC la calculul densității de stări luind în considerare efectul vecinătăților, prezentând câteva exemple de calcul numeric.

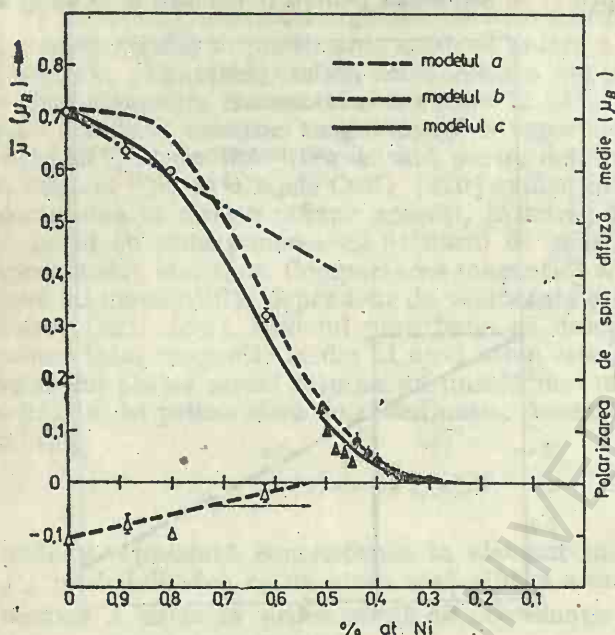


Fig. VII. 68. — Dependența de concentrație a momentelor magnetice ale nichelului în aliaje NiCu, determinate prin difracție de neutroni și curbele calculate în acord cu relația (VII.18.1).

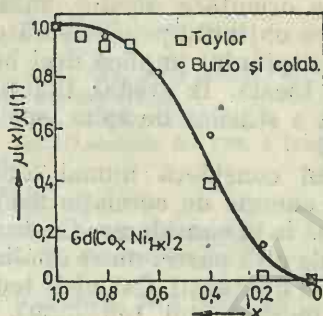
bazate pe un model de bandă, simplu. Kim [537—538] discută mecanismele posibile ale efectului configurației atomice locale, bazat pe modelul Anderson, extins la cazul mai multor impurități. Utilizând funcția Green bitemporală se calculează selfenergia unei impurități datorită interacției cu impuritățile vecine. Părțile reale și imaginare ale selfenergiei dau naștere la deplasarea și lărgirea (sau îngustarea) stării impurității. Efectele configurației locale provin din faptul că selfenergia unei impurități depinde de distribuția altor impurități în imediata vecinătate. Calculele se aplică la aliajele Cu—Ni.

VII.19. Observații generale privind modelele în feromagnetism

În cadrul acestui capitol ne-am propus să prezentăm unele din cele mai cunoscute metode de studiu ale proprietăților magnetice ale materiei, ținând seama de conexiunea între ele. Desigur că trecerea în revistă a acestor modele nu este completă, dar încercăm să rezume principalele dezvoltări ale domeniului pentru acest moment. Toate aceste modele trebuie să le considerăm într-o dezvoltare „dinamică” în care rezultatele experimentale, alături de studiile teoretice converg spre noi punți de legătură și conexiuni. Pentru a avea o idee a unității în această diversitate, ne-am permis să prezentăm în mod schematic în paragraful VII.1 modelele pe care le dezvoltăm ulterior.

Cunoștințele rezumate în cadrul capitolului conțin unele rezultate reprezentative în contextul studiilor ce se realizează pe plan mondial. Anual apar un număr de ordinul 10^3 articole teoretice și experimentale vizînd analiza materialelor feromagnetice. Acest fapt nu este rezultatul

Fig. VII. 69. — Momentul magnetic al atomilor de cobalt în compuşii $Gd(Co_x Ni_{1-x})_2$. Prin linie plină s-au reprezentat prezicerile modelului statistic admitînd $n_c = 3$.



unei anumite „mode” ci o reflectare atît a încercărilor de a se obține o imagine mai generală a fenomenelor magnetice cit și o consecință a utilizărilor în tehnică a acestor clase de materiale.

Referindu-ne doar la primul aspect al problemei să trecem succint în revistă unele rezultate obținute recent de Liu [539], rezultate ce prezintă un grad mai mare de generalizare și totodată ce creează „punți de legătură” între unele descrieri ale feromagnetismului metalelor de tranziție $3d$. Astfel, în analiza comportării magnetice a acestor metale o problemă mult discutată este cea a energiei de corelație a electronilor în orbitalii d . Luînd ca exemplu fierul, la temperaturi joase, se evidențiază valabilitatea unei descrieri de bandă a stărilor electronice Bloch [540] în modelul unei de spin, starea unui magnon este construită ca o combinație liniară de determinant Slater a stărilor Bloch. Fiecare determinant Slater poate avea o deviație de spin, comparativ cu starea fundamentală. Tipul ales de funcție de undă poate lua în considerare corelațiile numai în spațiul reciproc și deci nu rezolvă problema pusă de regula lui Hund deoarece aceasta implică corelații în spațiul real. În starea fundamentală, în jurul fiecărei poziții atomice există o anumită densitate de spin. Cînd această densitate de spin este excitată, va executa o mișcare de precesie ca o „unitate” pe care o denumim *cuasispin*. Astfel pe o poziție atomică se reține energia de corelație impusă de regula lui Hund. Precesia cuasispinului conduce la o modulare a potențialului de schimb efectiv și diferența între potențialul modulat și potențialul de schimb a stării fundamentale are forma unei interacții de tip $s-d$. Partea s include electronii de conducție iar partea d provine din precesia cuasispinilor. La temperaturi joase, modelul de mai sus descrie bine datele experimentale.

În domeniul paramagnetic modelul Stoner consideră sistemul ca format din benzi electronice ce prezintă degenerare de spin. Această descriere subestimează entropia sistemului și ca atare prezice o temperatură critică prea ridicată. Luînd însă în considerare fluctuațiile de spin locale, se obțin o temperatură Curie mai redusă și o variație termică a susceptibilității magnetice statice de tip Curie-Weiss [541]. Analiza condițiilor în care momentele prezintă o localizare în sensul Friedel-Anderson, evidențiază că această situație este posibilă pentru o bandă destul de îngustă și o energie Coulomb relativ puternică cum e de așteptat în cazul fierului,

cobaltului sau nichelului. Măsurătorile efectuate prin fotoemisie asupra nichelului [542] au arătat că la trecerea din starea ordonată la cea paramagnetică nu apar modificări semnificative în despicarea de spin a structurii nivelului energetic. Feromagnetul itinerant este constituit din momente locale orientate aleator, mărimea cuasispinilor fiind diferită în general de cea obținută prin măsurători la saturație, la temperaturi joase. Modelul cuasispinului implică deci benzi electronice ce prezintă o despicare de spin locală. În cristal, funcția de undă electronică constă din un amestec atit a stărilor de spin „sus” $\uparrow$ cât și „jos” $\downarrow$ și este puternic imprăștiată.

Modelul consideră numai dimensiunea medie a cuasispinilor și respectiv o energie de corelație medie. O analiză teoretică completă ar trebui însă să ia în considerare fluctuațiile în mărimea și orientarea cuasispinilor. Pe de altă parte, nu se analizează modul în care sînt cuplate cele două tipuri de fluctuații. Calculele teoretice în acest model pot fi urmărite consultînd lucrările lui Liu [539].

BIBLIOGRAFIE

1. C. HERRING, J. Appl. Phys., **31**, 3S (1960).
2. E. BURZO, St. cerc. fiz., **30**, 375 și 521 (1978).
3. W. HEITLER, F. LONDON, Z. Phys., **44**, 455 (1927).
4. W. HEISENBERG, Z. Physik, **38**, 441 (1926).
5. P. A. M. DIRAC, Proc. Roy. Soc., **112A**, 661 (1926).
6. M. PETER, G. ADAM, *Physique de la Matiere Condensee*, II, 1975.
7. A. SOMMERFELD, *Quantum Mechanik*, 1935.
8. J. D. PATTERSON, *Introduction to the Theory of Solid State Physics*, Addison-Wesley Publishing Comp., 1971, p. 178.
9. R. S. MULLIKEN, Phys. Rev., **43**, 279 (1933).
10. J. C. SLATER, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Mc. Graw-Hill, New York, 1963.
11. D. C. MATTIS, *The Theory of Magnetism*, Harper and Row., New York, 1965.
12. C. HERRING, „Theory of Direct Exchange” in *Magnetism*, Edited by G. Rado, H. Suhl, Academic Press Inc., New York, 1963.
13. C. HERRING, Rev. Mod. Phys., **34**, 631 (1962).
14. E. ISING, Z. Physik, **31**, 253 (1925).
15. G. H. WANNIER, Rev. Mod. Phys., **17**, 50 (1945).
16. C. N. YANG, Phys. Rev., **85**, 808 (1952).
17. E. W. MONTROLL, R. B. POTTS and J. C. WARD, J. Math. Phys., **4**, 308 (1963).
18. M. KAC, J. C. WARD, Phys. Rev., **83**, 1332 (1952).
19. M. E. FISHER, J. Math. Phys., **4**, 278 (1963).
20. C. DOMB, M. F. SYKES, Proc. Roy. Soc., **A235**, 247 (1956).
21. A. J. WAKEFIELD, Proc. Cambridge Phil. Soc., **47**, 419 (1951).
22. G. S. RUSHKROOKE, I. SCOINS, Proc. Roy. Soc., **A230**, 74 (1955).
23. C. DOMB, F. F. SYKES, Proc. Roy. Soc., **A240**, 214 (1957).
24. C. F. NEWELL, E. MONTROLL, Rev. Mod. Phys., **25**, 353 (1953).
25. C. DOMB, *Advances in Physics*, Edit. N.F. Mott, Taylor și Francis, London, 1960.
26. W. L. BRAGG, E. J. WILLIAMS, Proc. Roy. Soc., **A145**, 699 (1934); **A151**, 540 (1935).
27. H. A. BETHE, Proc. Roy. Soc., **A150**, 552 (1935); R. PETERLS, Proc. Cambridge Phil. Soc., **32**, 471 (1936); Proc. Roy. Soc., **A154**, 207 (1936).
28. R. KIKUCHI, Phys. Rev., **81**, 988 (1951).
29. T. BERLIN, M. KAC, Phys. Rev., **86**, 821 (1952).
30. J. G. KIRKWOOD, J. Chem. Phys., **6**, 70 (1938).
31. R. BRUOT, Phys. Rev., **115**, 824 (1959); **118**, 1009 (1960).
32. G. HORROVITZ, H. CALLEN, Phys. Rev., **124**, 1257 (1961).
33. M. FERER, M. WORTIS, Phys. Rev., **B6**, 3426 (1972).
34. D. C. MATTIS, *The Theory of Magnetism*, Harper and Row, New York, 1965, p. 272.

35. P. WEISS, J. Phys., 6, 667 (1907).
36. F. BLOCH, Z. Physik, 74, 295 (1932).
37. R. M. BOZORTH, *Ferromagnetism*, D. Van Nostrand, Princeton New York, 1951.
38. P. WEISS, R. FORRER, Ann. Phys. (Paris), 5, 153 (1926).
39. F. TYLER, Phil. Mag., 11, 596 (1931).
40. R. I. ALLEN, F. W. CONSTANT, Phys. Rev., 44, 232 (1932).
41. G. GUILLAUD, M. ROUX, C.R. Acad. Sci., Paris, 229, 1062 (1949).
42. L. NÉEL, J. de Physique, 5, 104 (1934).
43. O. DEVELEY, C. R. Acad. Sci., Paris, 260, 4951; 261, 4959 (1965).
44. C. SYKES, H. WILKINSON, Proc. Phys. Soc., 50, 834 (1938).
45. E. C. STONER, Phil. Trans. Roy. Soc. (London), A-235, 165 (1936).
46. J. H. AWBERRY, E. GRIFFITHS, Proc. Roy. Soc. (London), A-174, 1 (1940).
47. L. NÉEL, Ann. Phys. (Paris), 8, 237 (1937).
48. L. NÉEL, Ann. Phys. (Paris), 5, 232 (1936).
49. T. OGUCHI, Progr. Theor. Phys., 13, 148 (1955).
50. P. W. KASTELEIN, J. VAN KRANENDONK, Physica, 22, 317 (1956).
51. R. P. WEISS, J. H. VAN VLECK, Phys. Rev., 55, 673 (1939).
- R. P. WEISS, Phys. Rev., 74, 1493 (1948).
52. J. S. SMART, *Effective Field Theories of Magnetism*, W.B. Saunders Company, Philadelphia, 1966.
53. A. H. MORRISH, *The Physical Principles of Magnetism*, John Wiley and Sons, 1965.
54. J. C. SLATER, Phys. Rev., 35, 509 (1930).
55. F. BLOCH, Zeit. Physik., 61, 206 (1930).
56. H. A. BETHE, A. SOMMERFELD, *Handbuch der Physik*, XXIV/2, Ed. Springer, Berlin, 1933, p. 333.
57. Referință [53], p. 295.
58. C. MOLLER, Zeit. Physik, 82, 559 (1933).
59. G. HELLER, H. A. KRAMERS, Proc. Roy. Acad. Sci (Amsterdam) 37, 378 (1934).
60. C. HERRING, C. KITTEL, Phys. Rev., 81, 869 (1951).
61. J. VAN KRANENDONK, J. H. VAN VLECK, Rev. Mod. Phys., 30, 1 (1958).
62. T. HOLSTEIN, H. PRIMAKOFF, Phys. Rev., 59, 1098 (1940).
63. F. J. DYSON, Phys. Rev., 102, 1217, 1230 (1957).
64. de exemplu S. S. SCHINOZAKI, Phys. Rev., 122, 388 (1961).
65. J. VAN KRANENDONK, Physica, 21, 81, 749 și 925 (1955).
66. T. OGUCHI, Phys. Rev., 117, 117 (1960).
67. S. V. MALEEV, JETP, 33, 1010 (1957).
68. T. OGUCHI, Progr. Theor. Phys., 25, 721 (1961);
J. MOROWSKI, Progr. Theor. Phys., 27, 1284 (1962);
S. T. DEMBINSKI, Physica, 30, 1217 (1964).
69. M. BLOCH-NAUCIEL, J. Phys., 29, 694 (1968).
70. F. KEFFER, R. LONDON, J. Appl. Phys., 32, 25 (1961).
71. P. D. LOLY, S. DONIACH, Phys. Rev., 144, 319 (1966).
72. M. BLOCH, Phys. Rev. Lett., 9, 286 (1962); J. Appl. Phys., 34, 1151 (1963); Thèse d'Etat, Saclay, 1966.
73. M. FALLOT, Ann. Phys. (Paris), 6, 305 (1936).
74. F. KEFFER, *Handbuch der Physik*, Band XVIII/2, Springer, Verlag 1966.
75. S. V. VONSOVSKI, *Magnetism*, Moscova 1971.
76. A. HERPIN, *Théorie du Magnétisme*, Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucleaires, Paris, 1968.
77. G. T. RADO, H. SUHL, *Magnetism*, Academic Press, 1962-1965.
78. A. T. ALDRED, P. H. FROEHLE, Intern. J. Magnet., 2, 195 (1972).
79. A. T. ALDRED, Phys. Rev., B11, 2597 (1975).
80. W. OPECHOWSKI, Physica, 6, 1112 (1938).
81. H. A. KRAMERS, Leiden Supplement, 83 (1936).
82. V. ZEHLE, Z. Naturf., 5A, 344 (1950).
83. H. A. BROWN, J. N. LUTTINGER, Phys. Rev., 100, 685 (1955).
84. H. A. BROWN, Phys. Rev., 104, 624 (1956).
85. C. DOMB, M. F. SYKES, Proc. Phys. Soc., B69, 486 (1956); Proc. Roy. Soc., A240, 214 (1957).
86. P. J. WOOD, G. S. RUSHBROOKE, Phys. Rev. Lett., 17, 307 (1966); R. G. BOWERS, M. E. WOLFF, Phys. Rev., 177, 917 (1969).
87. G. S. RUSHBROOKE, P. J. WOOD, Proc. Phys. Soc., A68, 1161 (1955); Molecular Physics, 1, 257 (1958).
88. P. J. WOOD, G. S. RUSHBROOKE, Proc. Phys. Soc., A70, 765 (1957).

89. H.E. STANLEY, *Introduction to phase transition and critical phenomena*, Clarendon Press, Oxford, 1971.
90. G. DOMB, M. F. SYKES, *Phys. Rev.*, **123**, 168 (1962).
91. J. GAMMEL, W. MARSHALL, L. MORGAN, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A275**, 257 (1963).
92. S. ARAYS, R. V. COLVIN, *J. Appl. Phys.*, **35**, 2424 (1964);
S. ARAYS, *J. Appl. Phys.*, **36**, 1136 (1965).
93. J. S. KOUVEL, M. E. FISHER, *Phys. Rev.*, **136**, A1626 (1964).
94. J. E. NOAKES, A. ARROTT, *J. Appl. Phys.*, **35**, 931 (1964).
95. S. V. TYABLIKOV, *Ukr. Mat. Journ.*, **11**, 287 (1959);
N.N. BOGOLUBOV, S. V. TYABLIKOV, *Soviet. Phys. Dokladi*, **4**, 589 (1959).
96. J. SZANIECKI, *Acta. Phys. Polonica*, **21**, 491, 501 (1962); **22**, 125 (1962); **25**, 695 (1964).
97. R. A. TAHIR-KHELI, D. TER HAAR, *Phys. Rev.*, **127**, 88 și 92 (1962).
98. K. KAWASAKI, H. MORI, *Progr. Theor. Phys.*, **25**, 1043, 1045 (1961); **28**, 690 (1962).
99. T. OGUCHI, A. HONMA, *J. Appl. Phys.*, **34**, 1153 (1963).
100. H. B. CALLEN, *Phys. Rev.*, **130**, 890 (1963).
101. de exemplu, T. MORITA, T. TANAKA, *Phys. Rev.*, **137**, A648 (1965) și **138**, A1395 (1965);
I. ORTENBURGER, *Phys. Rev.*, **136**, A1374 (1964);
J. F. COOKE, H. A. GRESCH, *Phys. Rev.*, **153**, 641 (1966).
102. R. H. SWEDSEN, *Phys. Rev.*, **B5**, 116 (1972).
103. R. H. SWEDSEN, *J. Phys.*, **C6**, 3763 (1974).
104. D. N. ZUBAREV, *Usp. Fiz. Nauk.*, **71**, 71 (1960).
105. H. FRÖHLICH, F. R. N. NABARRO, *Proc. Roy. Soc.*, **A175**, 382 (1940);
106. S. V. VONSOVSKI, *Z. Fiz. (URSS)*, **10**, 468 (1946);
S. V. VONSOVSKI, E. A. TUROV, *J. Exp. i Theor. Fiz.*, **24**, 419 (1953).
107. C. ZENER, *Phys. Rev.*, **81**, 440 (1951); **83**, 299 (1951).
108. C. ZENER, R. R. HEIKES, *Rev. Mod. Phys.*, **25**, 191 (1953).
109. M. A. RUDERMAN, C. KITTEL, *Phys. Rev.*, **96**, 99 (1954).
109. T. KASUYA, *Pr. Theor. Phys.*, **16**, 45 (1956).
110. K. YOSIDA, *Phys. Rev.*, **106**, 893 (1957).
111. J. H. VAN VLECK, *Rev. Mod. Phys.*, **34**, 681 (1962).
112. J. KONDO, *Sol. St. Phys.*, **23**, 183 (1969).
113. P. G. DE GENNES, *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, **247**, 1836 (1958).
114. Y. A. ROCHER, *Adv. Phys.*, **11**, 233 (1962).
115. D. MATTIS, W. DONATH, *Phys. Rev.*, **123**, 1618 (1962).
116. S. H. LIU, R. P. GUPTA, S. K. SINHA, *Phys. Rev.*, **B4**, 1100 (1971).
117. A. W. OVERHAUSER, *J. Appl. Phys.*, **34**, 1019S (1963).
118. R. E. WATSON, A. J. FREEMAN, *Phys. Rev.*, **152**, 566 (1966).
119. A. J. FEDRO, T. ARAI, *Phys. Rev.*, **170**, 583 (1968).
120. J. SAKURAI și colab., *J. Phys. Chem. Sol.*, **34**, 1305 (1973).
121. D. DAVIDOV, K. MAKI, R. ORBACH, C. RETTORI, E. P. CHOCK, *Sol. St. Comm.*, **12**, 621 (1973).
122. E. BURZO, R. BAICAN, *Proc. 18th Ampere Congres*, Nottingham, 1974, Vol. 1, p. 151.
123. M. I. DARBY, *Am. J. Phys.*, **37**, 354 (1969).
124. E. C. STONER, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A165**, 372 (1938).
125. E. C. STONER, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A169**, 339 (1939).
126. J. FRIEDEL, G. LEMAN, S. OLSZEWSKI, *J. Appl. Phys.*, **32**, 325S (1961).
127. R. E. WATSON, *Band Theories of Ferromagnetism*, Paper SMR 10/27, International Centre for Theoretical Physics, Trieste 1972.
128. J. MC DOUGALL, E. C. STONER, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **237**, 67 (1938).
129. E. P. WOHLFARTH, *Rev. Mod. Phys.*, **25**, 211 (1953).
130. K. L. HUNT, *Proc. Roy. Soc.*, **A216**, 103 (1953).
131. P. WEISS, R. FORRER, *Ann. Phys.*, **12**, 279 (1929).
132. M. SHIMIZU, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **84**, 397 (1964).
133. M. SHIMIZU, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **86**, 147 (1965).
134. E. D. THOMPSON, *Adv. Phys.*, **14**, 213 (1965).
135. N. F. MOTT, *Adv. Phys.*, **13**, 325 (1964).
136. C. HERRING, in *Magnetism*, Ed. Rado and Shull, Academic Press, New York, 1965, Vol. II. B.
137. T. YZUYAMA, D. J. KIM, R. KUBO, *J. Phys. Soc. Jap.*, **18**, 1025 (1963).
138. E. D. THOMPSON, *Ann. Phys.*, (New York), **22**, 309 (1963).
139. J. C. SLATER, *Phys. Rev.*, **49**, 537 (1936).
140. D. C. MATTIS, *Phys. Rev.*, **132**, 2521 (1963).
141. E. P. WOHLFARTH, *Proc. Int. Conf. Magnetism*, Nottingham, 1964.
142. E. STERN, *Phys. Rev.*, **116**, 1399 (1959).
143. J. H. WOOD, *Phys. Rev.*, **117**, 741 (1960).

144. E. D. THOMPSON, J. Appl. Phys., **36**, 1133 (1965).
145. D. M. EDWARDS, Proc. Roy. Soc., **A269**, 338 (1962).
146. E. D. THOMPSON, Bull. Amer. Phys. Soc., **9**, 559 (1964).
147. E. P. WOHLFARTH, Phil. Mag., **42**, 374 (1951); **45**, 647 (1954).
148. E. D. THOMPSON, E. P. WOHLFARTH, A. C. BRYON, Proc. Phys. Soc., **83**, 59 (1964).
149. J. F. CORNWELL, Proc. Roy. Soc., **284**, 423 (1965).
150. S. OGAWA, J. Phys. Soc. Jap., **22**, 1214 (1964); **25**, 109 (1968).
151. G. S. KNAPP, J. Appl. Phys., **41**, 1073 (1970).
152. D. M. EDWARDS, E. P. WOHLFARTH, Proc. Roy. Soc., **303**, 127 (1968).
153. F. R. DE BOER, C. J. SCHINKEL, J. BISTERBOOS, S. PROOST, J. Appl. Phys., **40**, 1049 (1969).
154. P. F. DE CHATEL, F. R. DE BOER, Physica, **48**, 331 (1970).
155. E. P. WOHLFARTH, Comm. Sol. St. Phys., **3**, 88 (1970).
156. D. LIPTON, R. L. JACOBS, J. Phys., **C3**, S389 (1970).
157. E. P. WOHLFARTH, Phys. Lett., **15**, 106 (1965).
158. E. P. WOHLFARTH, P. F. DE CHATEL, Physica, **48**, 477 (1970).
159. G. J. SCHINKEL, R. F. DE BOER, B. DE HON, J. Phys., **F3**, 1463 (1973).
160. R. D. MATUCK, B. JOHANSON, Adv. Phys., **17**, 509 (1968).
161. J. M. LUTTINGER, Phys. Rev., **150**, 202 (1966).
162. C. M. SINGAL, G. CIOBANU, T. P. DAS, Phys. Rev., **B12**, 2808 (1975).
163. G. CIOBANU, K. J. DUFF, C. M. SINGAL, B. D. KRAWCHUK, T. P. DAS, Phys. Rev., **B13**, 4198 (1976).
164. R. E. PRANGE, V. KORENMAN, AIP. Proceed, **24**, 325 (1974).
165. R. E. PRANGE, V. KORENMAN, L. MURRAY, Techn. Report Nr. 75-053, Center of Theoretical Physics, University of Maryland, 1977.
166. J. HUBBARD, Proc. Roy. Soc., **A276**, 238 (1963); **A277**, 237 (1964); **A281**, 401 (1964).
167. J. KANAMORI, Progr. Theor. Phys., **30**, 275 (1963).
168. M. G. GUTZWILLER, Phys. Rev. Lett., **10**, 159 (1963); Phys. Rev., **134**, A923 (1964); Phys. Rev., **137**, A1726 (1965).
169. K. A. BRUECKNER, C. A. LEVINSON, Phys. Rev., **97**, 1344 (1955); K. A. BRUECKNER, J. L. GAMMEL, Phys. Rev., **109**, 1023; 1040 (1958).
170. Y. NAGAOKA, Phys. Rev., **147**, 392 (1966).
171. A. B. HARRIS, R. V. LANGE, Phys. Rev., **157**, 295 (1967).
172. J. CALLAWAY, Phys. Rev., **170**, 576 (1968).
173. D. M. EDWARDS, J. Appl. Phys., **39**, 481 (1968).
174. L. M. ROTH, Phys. Rev., **184**, 451 (1969); **186**, 428 (1969).
175. J. B. SOKOLOFF, Phys. Rev., **B2**, 3707 (1970).
176. J. SCHNEIDER, E. HEINER, W. HAUBENREISSER, Phys. Stat. Sol. (b), **54**, 577 (1972).
177. J. BERNASCONI, Phys. Condens. Materie, **14**, 225 (1972).
178. G. KEMENY, L. G. CARON, Phys. Rev., **159**, 768 (1967).
179. L. G. CARON, G. W. PRATT, Rev. Mod. Phys., **40**, 802 (1968).
180. W. F. BRINKMAN, T. M. RICE, Phys. Rev., **B2**, 4302 (1970).
181. E. H. LIEB, F. Y. WU, Phys. Rev. Lett., **20**, 1445 (1968).
182. M. TAKAHASHI, Progr. Theor. Phys., **42**, 1098 (1969); **43**, 860 și 1619 (1970); **47**, 69 (1972).
183. H. SHIBA, P. A. PINCUS, Phys. Rev., **B5**, 1966 (1972); H. SHIBA, Phys. Rev., **B6**, 930 (1972).
184. A. A. OVCINIKOV, JETP, **30**, 1160 (1970).
185. D. IHLE, B. LORENZ, Phys. Stat. Sol. (b), **60**, 319 (1973).
186. M. CYROT, Phys. Rev. Lett., **25**, 871 (1970).
187. P. LACOUR — GAYET, M. CYROT, J. Phys., **C 7**, 400 (1974).
188. R. JELITTO, Z. Physik, **258**, 175 (1973).
189. J. J. FIELD, J. Phys., **C 5**, 664 (1972).
190. K. LEVIN, K. H. BENNEMAN, Phys. Rev., **B5**, 3770 (1972).
191. S. DONIACH, J. Appl. Phys., **39**, 751 (1968).
192. W. F. BRINKMAN, Physica Technica, **8**, 253 (1973).
193. J. W. LANN, Phys. Rev., **B11**, 2624 (1975).
194. J. A. HERTZ, D. M. EDWARDS, Phys. Rev. Lett., **28**, 1334 (1972).
195. F. BOZORTH, *Ferromagnetism*, Van Nostrand, 1951.
196. J. C. SLATER, J. Appl. Phys., **8**, 385 (1937).
197. L. PAULING, Phys. Rev., **54**, 899 (1938).
198. J. CRANGLE, G. C. HALLAM, Proc. Roy. Soc. (London), **272A**, 119 (1963).
199. C. G. SHULL, M. K. WILKINSON, Phys. Rev., **97**, 304 (1955).
200. J. FRIEDEL, Nuovo Cim. Suppl., **7**, 287 (1958).
201. S. ASANO, J. YAMASHITA, Progr. Theor. Phys., **49**, 373 (1973).
202. F. M. MUELLER, Phys. Rev., **153**, 659 (1967).

203. J. W. D. CONNOLLY, Phys. Rev., **159**, 415 (1967).
204. C. SADRON, Ann. Phys. (Paris), **17**, 371 (1932).
205. V. MARIAN, Ann. Phys. (Paris), **7**, 459 (1937).
206. J. CRANGLE, M. J. MARTIN, Phil. Mag., **4**, 1006 (1953).
207. I. COSMA, E. BURZO, Sol. St. Comm., **10**, 585 (1972).
208. E. BURZO, M. VĂLEANU, D. UNGŪR, Sol. St. Comm., **20**, 991 (1976).
209. D. CRIBIER, B. JACROT, G. PARETTE, J. Phys. Soc. Jap., **17**, 35 (1962).
210. M. ERICSON, B. JACROT, J. Phys. Chem. Sol., **13**, 235 (1960).
211. G. SHIRANE, W. J. TAKEI, J. Phys. Soc. Jap., **17**, 35 (1962).
212. P. RHODES, E. P. WOHLFARTH, Proc. Roy. Soc. (London), **273A**, 247 (1963).
213. J. C. SWARTZ, L. J. SWAZENDURBER, L. A. BENNET, Phys. Rev., **B1**, 146 (1970).
214. L. H. BENNET, R. E. WATSON, G. C. CARTER, J. Res. Natl. Bur. Stand., **74A**, 569 (1970).
215. E. FAWCETT, Adv. Phys., **13**, 139 (1964).
216. W. A. REED, E. FAWCETT, Proc. Int. Conf. Magnetism, Nottingham 1964, p. 120.
217. C. H. CHENG, C. T. WEI, P. A. BECK, Phys. Rev., **120**, 426 (1960).
218. J. FRIEDEL, J. Phys. Rad., **23**, 501 (1962).
219. P. LEDERER, A. BLANDIN, Phil. Mag., **14**, 363 (1966).
220. L. C. BARTEL, Phys. Rev., **B7**, 3135 (1973); **B8**, 5316 (1973).
221. M. B. STEARNS, Phys. Rev., **B6**, 3326 (1972); **B8**, 4383 (1973).
222. F. VAN DER WOUDE, C. A. SAWATZKY, Phys. Reports, **12C**, 336 (1974), și lucrările citate.
223. Citat de N. F. MOTT, Proc. Int. Conf. Magnetism, Nottingham, 1964, p. 67.
224. C. HERRING, in Magnetism, Editat de G.T. Rado și H. Suhl, Academic Press, New York, 1966, vol. IV, p. 123-125; 182-186.
225. C. ZENER, Phys. Rev., **82**, 403 (1951).
226. T. ARAI, M. PARRINELLO, Phys. Rev. Lett., **27**, 1226 (1971).
227. P. W. ANDERSON, H. HASEGAWA, Phys. Rev., **100**, 675 (1955).
228. L. C. BARTEL, AIP Proceed, **10**, 530 (1973).
229. D. M. EDWARDS, Phys. Lett., **A 33**, 183 (1970).
230. S. DONIACH, E. P. WOHLFARTH, Proc. Roy. Soc., **A296**, 442 (1967).
231. M. HATHERLEY, și colab., Proc. Phys. Soc. (London), **84**, 55 (1964);
G. SHIRANE, W. J. MINKIEWICZ, R. NATHANS, J. Appl. Phys., **39**, 383 (1968).
F. MENZINGER, și colab., J. Appl. Phys., **39**, 455 (1968);
H. A. MOOK și colab., J. Appl. Phys., **40**, 1450 (1969).
232. J. MATHON, E. P. WOHLFARTH, Phys. Stat. Sol. **30**, K131 (1968);
E. P. WOHLFARTH, Phys. Lett., **A28**, 568 (1969); **A31**, 525 (1970);
L. R. EDWARDS, L. C. BARTEL, Phys. Rev., **B5**, 1064 (1972).
233. L. C. BARTEL, L. R. EDWARDS, C. A. SAMARA, AIP Conf. Proc., **16**, 482 (1972).
234. J. M. LEGER, C. SUSSE-LORIERIS, Phys. Lett., **A37**, 145 (1971).
235. J. A. HOFMAN, H. PASKIN, K. J. TANER, R. J. WEISS, J. Phys. Chem. Sol., **1**, 45 (1956).
236. R. D. LOWE, Proc. Roy. Soc. (London), **235**, 305 (1956).
237. C. G. SHULL, Y. YAMADA, J. Phys. Soc. Jap., Suppl. **17**, 1 (1965);
R. M. MOON, Phys. Rev., **136**, A195 (1964);
H. A. MOOK, Phys. Rev., **148**, 495 (1966);
R. M. MOON, Int. J. Magn., **1**, 215 (1971).
238. R. N. STUART, W. MARSHALL, Phys. Rev., **120**, 353 (1960);
A. J. FREEMAN, R. E. WATSON, Phys. Rev., **124**, 1439 (1961);
W. J. CARR, J. Phys. Soc. Jap., Suppl. **17**, 36 (1963);
R. L. GARIFULLINA, M. V. EREMIN, A. M. LEUSHIN, FTT, **14**, 317 (1972).
239. M. B. STEARNS, Phys. Rev., **B4**, 4069 și 4081 (1971).
240. K. J. DUFF, T. P. DAS, Phys. Rev., **B3**, 192 (1971); **B3**, 2294 (1971).
241. H. A. MOOK, R. M. NICKLOW, Phys. Rev., **B7**, 336 (1973).
242. H. A. MOOK, J. W. LYNN, R. M. NICKLOW, Phys. Rev. Lett., **30**, 556 (1973).
243. P. J. SCHURER, G. A. SAWATZKY, F. VAN DER WOUDE, Phys. Rev. Lett., **27**, 586 (1971);
P. J. SCHURER, K. W. MARING, F. VAN DER WOUDE, G. A. SAWATZKY, Int. J. Magn., **4**, 291 și 297 (1973).
244. A. M. CLOGSTON, B. T. MATTHIAS, M. PETER, H. J. WILLIAMS, E. CORENZWIT, R. C. SHERWOOD, Phys. Rev., **125**, 541 (1962).
245. J. FRIEDEL, Canad. J. Phys., **34**, 1190 (1956).
J. FRIEDEL, Nuovo Cimento Suppl., **7**, 287 (1958).
246. P. W. ANDERSON, Phys. Rev., **124**, 41 (1961).
247. P. A. WOLFF, Phys. Rev., **124**, 1080 (1961).
248. J. FRIEDEL, J. de Phys., **23**, 692 (1962).
249. A. MESSIAH, Mecanica cuantică, Editura Științifică, București, 1973, p. 403.

250. P. JENA, J. W. GELDART, Phys. Rev., **B7**, 439 (1973).
251. H. ALLOUL, P. BERNIER, Ann. Phys., **8**, 169 (1974).
252. E. C. STONER, Rept. Progr. Phys., **11**, 43 (1948).
253. A. BLANDIN, J. FRIEDEL, J. Phys. Rad., **20**, 160 (1959).
254. J. FRIEDEL, Adv. Phys., **3**, 446 (1954).
255. G. F. KOSTER, L. C. SLATER, Phys. Rev., **96**, 1208 (1954).
256. G. F. KOSTER, Phys. Rev., **95**, 1436 (1954).
257. B. COOBLIN, A. BLANDIN, Adv. Phys., **17**, 281 (1968).
258. A. BLANDIN, J. Appl. Phys., **39**, 1285 (1968).
259. T. MORIYA, Proc. Varenna School on Physics, Academic Press, New York, 1967, p. 206.
260. J. R. SCHRIEFFER, D. C. MATTIS, Phys. Rev., **140**, A1412 (1965).
261. M. D. DAYBELL, W. A. STEYERT, Rev. Mod. Phys., **40**, 38 (1968).
262. A. J. HEEGER, Sol. Stat. Phys., **23**, 283 (1969).
263. G. J. VAN DER BERG, Phys. Stat. Sol. (a), **3**, 11 (1970).
264. P. W. ANDERSON, Comm. Sol. St. Phys., **5**, 73 (1973);
R. ORBACH, AIP Conf., **24**, 3 (1974).
265. G. MORANDI, E. GALLEANI, D'AGLIANO, F. NAPOLI, G. F. RATTO, Adv. Phys., **23**, 868 (1974).
266. K. FISCHER, Phys. Stat. Sol. (b), **46**, 11 (1971).
267. S. ALEXANDER, P. W. ANDERSON, Phys. Rev., **133**, A1594 (1964).
268. R. LINKE, J. Phys. Lett., **35**, L-203 (1974).
269. G. GRÜNER, Adv. Phys., **23**, 941 (1974).
270. L. DWORIN, A. NARATH, Phys. Rev. Lett., **25**, 1287 (1970).
271. G. J. VAN DER BERG, *Progress in Low Temp. Physics*, Vol. IV, Ed. G. J. Gorter, North Holland Publishing Comp. 1952, p. 194.
272. P. MONOD, Phys. Rev. Lett., **19**, 1113 (1967).
273. J. KONDO, Progr. Theor. Phys., **32**, 37 (1964).
274. P. NOZIÈRES, *14th Int. Conf. on Low Temp.*, Phys., Otanocemi (Finland), 1975.
275. J. R. SCHRIEFFER, P. A. WOLFF, Phys. Rev., **149**, 491 (1966).
276. D. K. WOHLLEBEN, B. R. COLES, in *Magnetism*, Vol. V, Ed. Rado și Shul, 1973, p. 3.
277. W. B. PEARSON, Phil. Mag., **46**, 920 (1955).
278. A. ABRIKOSOV, Physics, **2**, 5 (1965).
279. B. GIOVANNINI, R. PAULSON, J. R. SCHRIEFFER, Phys. Lett., **23**, 517 (1966).
280. J. SCALAPINO, Phys. Rev. Lett., **16**, 937 (1966).
281. C. S. TING, J. Phys. Chem. Sol., **32**, 395 (1971).
282. K. YOSIDA, A. OKIJI, Progr. Theor. Phys., **34**, 505 (1966).
283. M. S. FULLENBAUM, D. S. FALK, Phys. Rev., **157**, 452 (1967).
284. R. H. BRESSMANN, M. BAILYN, Phys. Rev., **154**, 471 (1967).
285. H. SUHL, *Theory of Magnetism Transition Metals*, Ed. W. Marshall Academic Press, 1967, p. 116.
286. A. A. ABRIKOSOV, JETP, **53**, 1078 (1967); JETP, **53**, 2109 (1967).
287. H. SUHL, Phys. Rev., **138**, A515 (1965); Physics, **2**, 39 (1965); Phys. Rev., **141**, 483 (1966).
288. H. SUHL, D. WONG, Physics, **3**, 17 (1967).
289. G. F. CHEW, F. E. LOW, Phys. Rev., **101**, 1570 (1956).
290. Y. NAGAOKA, Phys. Rev., **138**, A1112 (1965).
291. D. R. HAMMANN, Phys. Rev., **158**, 570 (1967).
292. P. E. BLOOMFIELD, D. R. HAMMANN, Phys. Rev., **164**, 856 (1967).
293. J. ZITTARTZ, E. MÜLLER-HARTMANN, Z. Physik, **212**, 380 (1968).
294. K. TANKEI, T. KITAMURA, Progr. Theor. Phys., **48**, 31 (1972).
295. Y. NAGAOKA, Progr. Theor. Phys., **37**, 13 (1967).
296. K. YOSIDA, Phys. Rev., **147**, 223 (1966); Progr. Theor. Phys., **36**, 875 (1966).
297. A. YOSHIMORI, Phys. Rev., **168**, 493 (1968).
298. A. YOSHIMORI, K. YOSIDA, Progr. Theor. Phys., **39**, 1413 (1968).
K. YOSIDA, A. YOSHIMORI, Progr. Theor. Phys., **42**, 753 (1969).
299. A. OKIJI, Progr. Theor. Phys., **36**, 712 (1966).
300. L. N. COOPER, Phys. Rev., **104**, 1189 (1956).
301. J. KONDO, Phys. Rev., **154**, 644 (1967).
302. E. MÜLLER-HARTMANN, J. ZITTARTZ, Z. Phys., **225**, 455 (1969).
303. J. A. APPELBAUM, J. KONDO, Phys. Rev. **170**, 542 (1968).
304. D. R. HAMMANN, J. A. APPELBAUM, Phys. Rev., **180**, 334 (1969).
305. A. YOSHIMORI, A. SAKURAI, Progr. Theor. Phys., **46**, 162 (1970).
306. R. L. STRATANOVICI, Doklady Akad. Nauk. SSSR, **115**, 1097 (1957).
307. A. SAKURAI, A. YOSHIMORI, Progr. Theor. Phys., **49**, 1840 (1973).
308. G. YUVAL, P. W. ANDERSON, Phys. Rev., **B1**, 1522 (1970); J. Phys. C, **3**, 2436 (1970).

309. K. G. WILSON, *Collective Properties of Physical Systems*, Nobel Symposium 24, Academic Press, 1974.
310. P. W. ANDERSON, G. YUVAL, *Phys. Rev. Lett.*, **23**, 89 (1969).
311. G. TOULOUSE, *C.R. Acad. Sci. (Paris)*, **268B**, 1200 (1969).
312. K. D. SCHOTTE, U. SCHOTTE, *Phys. Rev.*, **B4**, 2228 (1971).
313. V. J. EMERY, A. LUTHER, *Phys. Rev.*, **B9**, 215 (1974).
314. P. NOZIERES, C. T. DE DOMINICIS, *Phys. Rev.*, **178**, 1097 (1969).
315. P. NOZIERES, *J. Low Temp. Phys.*, **17**, 31 (1974).
316. K. YAMADA, *Progr. Theor. Phys.*, **53**, 970 (1975).
317. K. YOSIDA, K. YAMADA, *Progr. Theor. Phys.*, **53**, 1286 (1975).
318. T. SUGAWARA, S. YOSIDA, *J. Low Temp. Phys.*, **7**, 657 (1971).
319. B. COQBLIN, *J. de Phys.*, **32**, C1-599 (1971).
320. K. KUNE, *J. Phys. Soc. Jap.*, **23**, 1226 (1967).
321. J. E. VAN DAM, P. C. M. GUBBENS, G. J. van der Berg, *Physica*, **61**, 389 (1972).
322. C. RIZZUTO, citat de [251].
323. J. W. LORAM, A. D. G. GRASSIE, G. A. SWALLOW, *Phys. Rev.*, **B2**, 2760 (1970).
324. B. B. TRIPLET, N. E. PHILIPS, *Phys. Rev. Lett.*, **27**, 1001 (1971).
325. M. D. DAYBELL, W. A. STEYART, *Phys. Rev. Lett.*, **18**, 398 (1967).
326. W. M. STAR, G. J. NIEUWENHUYNS, *Phys. Lett.*, **30A**, 22 (1969).
327. J. R. SCHRIEFFER, *J. Appl. Phys.*, **38**, 1143 (1967).
328. K. FISCHER, *Z. Phys.*, **225**, 444 (1969).
329. J. S. SCHILLING, W. B. HOLZAPFEL, *Phys. Rev.*, **B8**, 1216 (1973).
330. E. W. FENTON, *Phys. Rev.*, **B5**, 3788 (1972); **B7**, 3144 (1973); **B10**, 4805 (1974).
331. J. L. THOLENCE, R. TOURNIER, *Physica*, **84B**, 3 (1976).
332. W. M. STAR și colab., *Physica*, **58**, 585 (1972).
333. H. SUHL, *Phys. Rev. Lett.*, **20**, 656 (1968).
334. M. T. BÉAL-MONOD, *Phys. Rev.*, **B5**, 1899 (1972).
K. MATHO, M. T. BÉAL-MONOD, *Phys. Rev.*, **178**, 874 (1969).
335. K. MATHO, M. T. BEAL-MONOD, *J. Phys.*, **F3**, 136 (1973).
336. K. SATO, Y. NAGAOKA, *Progr. Theor. Phys.*, **49**, 1377 (1973).
337. A. NARATH, A. C. GOSSARD, *Phys. Rev.*, **183**, 399 (1969).
338. M. SAINT-PAUL, J. SOULETIE, D. THOULOUEZE, B. TISSIER, *J. Low Temp. Phys.*, **7**, 129 (1972).
339. K. SATO, Y. NAGAOKA, *Progr. Theor. Phys.*, **50**, 37 (1973).
340. F. W. SMITH, *Phys. Rev.*, **B10**, 2980 (1974); *Phys. Rev.*, **B10**, 2034 (1974).
341. J. C. LIU, B. W. KASSEL, F. W. SMITH, *Phys. Rev.*, **B11**, 4396 (1975).
342. A. I. LARKIN, D. E. KMELENTKI, *JETF*, **58**, 1789 (1970).
A. I. LARKIN, V. I. MELNIKOV, D. E. KMELENTKI, *JETF*, **58**, 1789 (1970).
343. D. N. BUDWORTH, F. E. HOARE, J. PRESTON, *Proc. Roy. Soc.*, **A257**, 250 (1960).
344. G. G. LOW, *Proc. Int. Conf. Mag.*, Nottingham, 1964, p. 133.
345. D. SHALTIEL, J. H. WERNICK, H. J. WILLIAMS, M. PETER, *Phys. Rev.*, **135A**, 1346 (1964).
346. N. RIVER, M. ZUCKERMANN, *Phys. Rev. Lett.*, **21**, 904 (1968).
347. C. HARGITAI, C. CORRADI, *Sol. Stat. Comm.*, **7**, 1535 (1969).
348. M. J. ZUCKERMANN, *J. Phys. C*, **3**, 2310 (1970).
349. P. LEDERER, D. L. MILLS, *Phys. Rev.*, **165**, 837 (1968); *Phys. Rev. Lett.*, **20**, 1036 (1968).
350. H. SUHL, *Phys. Rev. Lett.*, **19**, 442 (1967).
351. A. B. KAISER, S. DONIACH, *Int. de J. Mag.*, **1**, 11 (1970).
352. A. I. SCHINDLER, C. A. MACKLIET, *Phys. Rev. Lett.*, **20**, 15 (1968).
353. G. CHOUTEAU și colab., *Phys. Rev. Lett.*, **20**, 193 (1968).
354. F. J. DU CHATENIER, J. DE NOBÈL, B. M. BOERSTOEL, *Physica*, **82**, 561 (1966).
355. G. CHOUTEAU și colab., *Phys. Rev. Lett.*, **21**, 1082 (1968).
356. H. CLAUS, *J. Phys. Chem. Sol.*, **28**, 2449 (1967).
357. B. CAROLI, P. LEDERER, D. SAINT-JAMES, *Phys. Rev. Lett.*, **23**, 700 (1969).
358. N. RIVIER, V. ZLATIĆ, *J. Phys. F*, **2**, L99 (1972).
359. N. RIVIER, V. ZLATIĆ, *J. Phys. F*, **2**, L87 (1972).
360. K. FISHER, *J. Low Temp. Phys.*, **17**, 87 (1974).
361. G. A. SWALLOW, G. WILLIAMS, A. D. C. GRASSIE, *Phys. Rev.*, **B11**, 337 (1975); **B11**, 344 (1975).
362. F. C. C. KAO, M. E. COLP, G. WILLIAMS, *Phys. Rev.*, **B8**, 1228 (1973).
363. F. C. C. KAO, G. WILLIAMS, *Phys. Rev.*, **B7**, 267 (1973).
364. F. C. C. KAO, G. WILLIAMS, *J. Phys. F*, **4**, 419 (1974).
365. J. W. LORAM, R. J. WHITE, A. D. C. GRASSIE, *Phys. Rev.*, **B5**, 3659 (1972).
366. P. J. FORD, C. RIZZUTO, E. SALAMONI, *Phys. Rev.*, **B6**, 1851 (1972). și referințele.
367. C. RIZZUTO, E. BABIĆ, A. M. STEWART, *J. Phys.*, **F3**, 825 (1973).
368. B. E. PATON, M. J. ZUCKERMANN, *J. Phys.*, **F1**, 125 (1971).

369. F. de PASQUALE, P. TOMBERIE, G. MORANDI, J. Phys., F2, 749 (1972).
370. M. T. BEAL-MONOD, D. L. MILLS, Phys. Rev. Lett., 24, 225 (1970); Sol. Stat. Comm., 14, 1157 (1974).
371. M. T. BEAL-MONOD, S. K. MA, D. FREDKIN, Phys. Rev. Lett., 20, 929 (1968); S. K. MA, M. T. BEAL-MONOD, D. R. FREDKIN, Phys. Rev., 174, 227 (1968).
372. B. B. TRIPLETT, Teză, Univ. Berkeley, 1970.
373. J. L. THOLENCE, R. TOURNIER, Phys. Rev. Lett., 25, 876 (1970).
374. T. T. HEDGCOCK, P. L. LI, Phys. Rev., B2, 1342 (1970).
375. J. E. VAN DAM, P. C. M. GUBBENS, Phys. Lett., 34A, 185 (1971).
376. J. T. SCHRIEMPF, A. I. SCHINDLER, D. L. MILLS, Phys. Rev., 187, 959 (1969).
377. A. B. KAIZER, Phys. Rev., B3, 3040 (1971).
378. J. A. HERTZ, J. Low Temp. Phys., 5, 123 (1971).
379. G. ICHÉ, J. Low Temp. Phys., 11, 215 (1973).
380. R. A. BEYERLEIN, D. LAZARUS, Phys. Rev., B7, 511 (1973).
381. S. DONIACH, J. Phys. Chem. Sol., 29, 2169 (1968).
382. G. B. SMITH, J. Phys., F2, L55 (1972).
383. H. SHULTZ, Z. Physik, 242, 381 (1972).
384. R. W. COCHRANE, F. T. HEDGCOCK, J. P. TIDMAN, M. J. ZUCKERMANN, Canad. J. Phys., 53, 145 (1975).
385. R. HARRIS, M. J. ZUCKERMANN, Phys. Rev., B5, 101 (1972).
386. P. SOVEN, Phys. Rev., 156, 809 (1967); 178, 1136 (1969).
387. A. P. MURANI, A. TARI, B. R. COLES, J. Phys., F4, 1769 (1974).
388. E. P. WOHLFARTH, P. F. DE CHATEL, Comm. Sol. State. Phys., 5, 133 (1973).
389. S. DONIACH, S. ENGELSBERG, Phys. Rev. Lett., 17, 750 (1966).
390. N. F. BERK, J. R. SCHRIEFFER, Phys. Rev. Lett., 17, 433 (1966).
391. W. R. ABAL, Phys. Rev., 147, 111 (1966).
392. R. J. TRAINOR, M. B. BRODSKY, H. V. CULBERT, Phys. Rev. Lett., 34, 1019 (1975).
393. A. J. ARKO, M. B. BRODSKY, W. J. NELLIS, Phys. Rev., B5, 4564 (1972).
394. M. B. BRODSKY, Phys. Rev., B9, 1381 (1974).
395. I. URSU, *Rezonanța magnetică în compuși ai uraniului*, Editura Academiei, 1979.
396. J. H. VAN VLECK, Rev. Mod. Phys., 17, 27 (1945).
397. J. H. VAN VLECK, Physica, 15, 204 (1949).
398. C. HERRING, in *Magnetism*, Ed. G.T. Rado și H. Suhl, Vol. IV, Academic Press, New York, 1966.
399. L. L. HIRST, Phys. Kondens. Materie, 11, 255 (1970).
400. L. L. HIRST, AIP Proceed, 24, 11 (1974).
401. M. CAMPAGNE, E. BUCHER, G. K. WERTHEIM, D. N. E. BUCHNAN, L. D. LONGINOTTI, Phys. Rev. Lett., 32, 885 (1976).
402. S. B. HANGSTROM, P. O. HEDIN, H. LÖFGREN, Sol. State. Comm., 3, 1245 (1970).
403. V. ALLALI, P. DONZE, A. TREYVAUD, Sol. St. Comm., 7, 1241 (1969).
404. L. L. HIRST, J. Phys. Chem. Sol., 35, 1285 (1974).
405. K. BINDER, Adv. Solid State Phys., XVII, 55 (1957).
406. B. R. COLES, date nepublicate citate de P.W. Anderson, Mat. Res. Bull., 5, 549 (1970).
407. P. A. BECK, Met. Trans., 2, 2015 (1971).
408. P. A. BECK, J. Less. Comm. Met., 23, 193 (1972).
409. J. A. MYDOSH, AIP Conf. Proceed, 24, 131 (1974).
410. J. L. THOLENCE, R. TOURNIER, J. de Phys., 35, C4-229 (1974).
411. J. SOULETIE, R. TOURNIER, J. Low Temp. Phys., 1, 95 (1969).
412. V. CANNELLA, J. A. MYDOSH, Phys. Rev., B6, 4220 (1972).
413. B. DREYFUS, B. SOULETIE, J. L. THOLENCE, R. TOURNIER, J. Appl. Phys., 39, 846 (1968).
414. W. MARSHALL, Phys. Rev., 118, 1519 (1960).
415. M. W. KLEIN, R. BROUT, Phys. Rev., 132, 2412 (1965).
416. W. H. MEIKLEJOHN, J. Appl. Phys., 33S, 1328 (1961).
417. J. S. KOUVEL, C. D. GRAHAM, I. S. JACOBS, J. de Phys. Radium., 20, 198 (1959).
418. J. S. KOUVEL, C. D. GRAHAM, J. Appl. Phys., 30, 312S (1960).
419. J. S. KOUVEL, J. Phys. Chem. Sol., 16, 152 (1960).
420. J. S. KOUVEL, J. Phys. Chem. Sol., 16, 107 (1960).
421. J. S. KOUVEL, J. Appl. Phys., 31, 142S (1960).
422. J. S. KOUVEL, J. Phys. Chem. Sol., 21, 57 (1961).
423. J. S. KOUVEL, J. Phys. Chem. Sol., 24, 795, (1963).
424. J. A. MYDOSH, P. J. FORD, Phys. Lett., 49A, 189 (1974).
425. J. A. CAREAGA, B. DREYFUS, R. TOURNIER, L. WEIL, *Proceed Tenth Int. Conf. Low Temp. Phys.*, Moscova, 1966.

426. A. MUKHOPADHYAY, P. A. BECK, Sol. St. Comm., **16**, 1067 (1974).
427. P. J. FORD, J. A. MYDOSH, J. Phys., **35**, C4-241 (1974).
428. D. E. MAC LAUGHLIN, H. ALLOUL, Phys. Rev. Lett., **36**, 1158 (1976).
429. J. S. KOUVEL, J. Appl. Phys., **30**, 313S (1959).
430. I. S. JACOBS, J. S. KOUVEL, P. E. LAWRENCE, J. Phys. Soc. Jap., **17**, 157 (1962).
431. S. CHAKRAVORTY, P. PANIGRAHY, P. A. BECK, J. Appl. Phys., **42**, 169S (1971).
432. V. GONSER și colab., J. Appl. Phys., **36**, 2124 (1965).
433. B. DE MAYO, J. Phys. Chem. Sol., **35**, 1525 (1974).
434. R. TOURNIER, Teză, Univ. Grenoble, 1965.
435. J. A. MYDOSH, P. J. FORD, P. P. KAWATRA, T. E. WHALL, Phys. Rev., **B10**, 2845 (1974).
436. G. N. GUY, J. Phys., **F5**, L242 (1975).
437. S. MISHRA, P. A. BECK, Phys. Stat. Sol. (a), **19**, 267 (1973).
438. J. RAULT, J. P. BURGER, C. R. Acad. Sci., Paris, **267**, 750 (1968).
J. A. MYDOSH, Phys. Rev. Lett., **33**, 1562 (1974).
439. A. P. MURANI, B. R. COLES, J. Phys. C. Met. Phys. Suppl., **2**, 159S (1970).
440. P. J. FORD, J. S. SCHILLING, J. Phys., **F6**, L285 (1976).
R. CANDRON, P. COSTA, B. LOEGEL, J. L. THOLENCE, R. TOURNIER, *Physica*, in press (1977).
441. B. V. B. SARKISSIAN, B. R. COLES, Comm. Phys., **1**, 17 (1976).
442. L. NÉEL, *Physique des Basses Températures*, Gordon and Breach, New York, 1961;
L. Néel, *Cours de Physique Théorique*, Les Houches, Presses Universitaires de France, Paris, 1961.
443. R. STREET, J. Appl. Phys., **31**, 310S (1960).
444. D. J. CHAKRAVORTY, P. A. BECK, Int. J. Magn., **3**, 319 (1972).
445. T. IAWATA, K. KAI, T. NAKAMICHI, M. YAMAMOTO, J. Phys., Soc. Jap., **28**, 582 (1970).
446. S. A. WERNER, H. SATO, M. YESSIK, AIP Conf. Proc., **10**, 579 (1972).
447. H. SATO, S. A. WERNER, R. KIKUCHI, J. Phys., **35**, C4-25 (1974).
448. D. MENEGHETTI, S. S. SIDHU, Phys. Rev., **165**, 130 (1957).
449. G. E. BACON și colab., Proc. Roy. Soc., **A241**, 223 (1957).
450. J. P. SCHIELLING și colab., Phys. Rev., **B14**, 4368 (1976).
451. S. F. EDWARDS, P. W. ANDERSON, J. Phys., **F5**, 965 (1975).
452. D. SHERRINGTON, B. W. SOUTHERN, J. Phys., **F5**, L49 (1975).
453. D. A. SMITH, J. Phys., **F5**, 2148 (1975).
454. T. KANEYOSHI, J. Phys., **C9**, 2289 (1975).
455. J. A. MYDOSH, AIP Conf. Proceed. **24**, 131 (1975); Int. Symp. Amorphous Magnetism, New York, 1977.
456. G. HEBER, J. Appl. Phys., **10**, 101 (1976).
457. P. W. ANDERSON, Int. Symp. on Amorphous, Magnetism, New York, 1977.
458. N. D. LANG, H. EHRENREICH, Phys. Rev., **163**, 605 (1968).
459. H. SHIBA, Progr. Theor. Phys., **46**, 77 (1971).
460. M. LAX, Rev. Mod. Phys., **23**, 287 (1951).
461. B. VELICKY, S. KIRKPATRICK, H. EHRENREICH, Phys. Rev., **175**, 747 (1968).
462. K. LEVIN, H. EHRENREICH, Phys. Rev., **B3**, 4173 (1971).
463. G. STOCKS, Intern. J. Quant. Chem. 1972.
464. S. KIRKPATRICK, B. VELICKY, H. EHRENREICH, Phys. Rev., **B1**, 3250 (1970).
465. G. M. STOCKS, R. W. WILLIAMS, J. S. FAULKNER, Phys. Rev., **B4**, 4390 (1971).
466. H. HASEGAWA, J. KANAMORI, J. Phys. Soc. Jap., **31**, 382 (1971).
467. H. HASEGAWA, J. KANAMORI, J. Phys. Soc. Jap., **33**, 1599 (1972).
468. H. HASEGAWA, J. KANAMORI, J. Phys. Soc. Jap., **32**, 166 (1972).
469. N. SCHILNYA, N. KUNITOMI, J. Phys. Soc. Jap., **33**, 853 (1972).
470. F. LEONI, F. SACCETTI, Nuovo Cim., **21B**, 27 (1974).
471. R. J. WEISS, X-Ray Determination of Electron Distribution, Amsterdam, 1966, p. 67.
472. L. HODGES, H. EHRENREICH, N. D. LANG, Phys. Rev., **152**, 505 (1966).
473. M. J. POWELL, AERE-R 5947, Harwell, Berkshire, 1968.
474. L. HODGES, H. EHRENREICH, citat în lucrarea [465].
475. L. HODGES, H. EHRENREICH, J. Appl. Phys., **39**, 1280 (1968).
476. J. W. CABLE, E. O. WOLLAN, W. C. KOEHLER, Phys. Rev., **138**, A755 (1965).
477. B. ANTONINI și colab., Int. J. Magn., **1**, 183 (1971).
478. R. A. RECK, D. L. FRY, Phys. Rev., **184**, 492 (1969).
479. F. YONEZAWA, K. MORIGAKI, Progr. Theor. Phys., Suppl., **50**, 1 (1973).
480. J. KANAMORI, J. de Phys., **35**, C4-131 (1974).
481. L. SCHWARTZ și colab., Phys. Rev., **B4**, 3383 (1971).
482. L. SCHWARTZ, E. SIGGIA, Phys. Rev., **B5**, 383 (1972).
483. L. SCHWARTZ, H. EHRENREICH, Phys. Rev., **B6**, 2923 (1972).

484. L. M. SCHWARTZ, J. Phys., **35**, C4-71 (1974).
485. S. KIRKPATRIK, T. P. EGGARTER, Phys. Rev., **B6**, 3598 (1972).
486. L. M. SCARFONE, Phys. Rev., **B7**, 4435 (1973).
487. L. SCHWARTZ, A. BANSIL, Phys. Rev., **B10**, 3261 (1974).
488. E. A. STERN, A. ZIN, Phys. Rev., **B9**, 1170 (1974).
489. P. SOVEN, Phys. Rev., **B2**, 4715 (1970).
490. H. SHIBA, Progr. Theor. Phys., **46**, 77 (1971).
491. J. A. BLACKMAN, N. F. BERCK, D. M. ESTERLING, Phys. Rev., **B4**, 2412 (1971).
492. R. N. AIYER, R. J. ELLIOTT, J. A. KRUMHANSL, P. L. LEATH, Phys. Rev., **181**, 1066 (1969).
493. K. F. FEED, H. M. COHEN, Phys. Rev., **B3**, 3400 (1971).
494. F. CYROT-LACKMANN, F. DUCASTELLE, Phys. Rev. Lett., **27**, 429 (1971).
495. B. G. NICKEL, J. A. KRUMHANSL, Phys. Rev., **B4**, 4354 (1971).
496. M. NAKAMURA, F. YONEZAWA, Progr. Theor. Phys., **47**, 1124 (1972).
497. F. DUCASTELLE, J. Phys., **F2**, 468 (1972).
498. P. DEAN, Rev. Mod. Phys., **44**, 127 (1972).
499. M. TSUKADA, J. Phys. Soc. Jap., **32**, 1475 (1972).
500. I. TAKAHASHI, M. SHIMIZU, Progr. Theor. Phys., **51**, 1678 (1974).
501. J. NERTSCHING, Phys. Stat. Sol. (b), **59**, 227 (1973).
502. N. POTTIER, D. CALECKI, J. Phys., **35**, C4-103 (1974).
503. P. AIGRAIN, D. CALECKI, N. POTTIER, J. Phys., **F4**, 202 (1974).
504. H. FUKUYAMA, Phys. Rev., **B5**, 2872 (1972); Phys. Rev., **B3**, 4288 (1973).
505. M. NAUCIEL-BLOCH, R. REIDINGER, J. Phys., **F4**, 1032 (1974).
506. R. REIDINGER, M. NAUCIEL-BLOCH, J. Phys., **F5**, 732 (1975).
507. F. CYROT-LACKMANN, J. Phys., **35**, C4-109 (1974).
508. R. J. ELLIOTT, J. A. KRUMHANSL, P. L. LEATH, Rev. Mod. Phys., **46**, 465 (1974).
509. F. SACCHETTI, NUOVO CIMENTO, **32B**, 285 (1976).
510. D. K. GOSH, P. BHATTACHARYYA, Phys. Rev., **B11**, 2642 (1975).
511. K. LEVIN, R. BASS, K. H. BENNEMANN, Phys. Rev., **B6**, 1805 (1972).
512. J. YAMASHITA, S. ASANO, S. WAKOH, Progr. Theor. Phys., **47**, 774 (1972).
513. G. ERTL, K. WANDEL, Phys. Rev. Lett., **29**, 218 (1972).
514. F. SACCHETTI, P. DE GASPERIS, F. MENZINGER, Phys. Stat. Sol. (b), **76**, 309 (1976).
515. V. JACCARINO, L. R. WALKER, Phys. Rev. Lett., **15**, 258 (1965).
516. S. A. AHERN, M. J. C. MARTIN, W. SUCKSMITH, Proc. Roy. Soc. (London), **A248**, 145 (1958).
517. A. J. P. MEYER, C. WOLFF, Comptes Rendues, **246**, 578 (1958).
518. N. F. MOTT, Proc. Phys. Soc. (Londra), **47**, 571 (1958).
519. H. C. VAN ELST, B. LUBACH, G. J. VAN DER BERG, Physica, **28**, 1297 (1962).
520. J. C. LOVE, F. E. OBENSHEIM, C. CZZEK, Phys. Rev., **B3**, 2827 (1971).
521. C. G. ROBBINS, H. CLAU, P. A. BECK, Phys. Rev. Lett., **24**, 1307 (1970).
522. J. L. THOLENCE, B. TISSIER, R. TOURNIER, R. VERGNE, Sol. St. Comm., **8**, 201 (1970).
523. J. P. PERRIER, B. TISSIER, R. TOURNIER, Phys. Rev. Lett., **24**, 313 (1970).
524. J. W. CABLE, E. O. WOLLAN, H. R. CHILD, Phys. Rev. Lett., **22**, 1256 (1969).
525. Y. ITO, J. AKIMITSU, Techn. Report of ISSP, **A560**, dec., 1972.
526. J. S. KOUVEL, J. B. COMLY, Phys. Rev. Lett., **24**, 598 (1970).
527. J. M. COWLEY, Phys. Rev., **77**, 669 (1950).
528. D. J. SELLMYER, J. FRANZ, G. R. CASKEY, J. AHN, *Proceed 12th International Conf. on Low Temp. Phys.*, 1970, p. 761.
529. D. J. SELLMYER, R. KAPLOW, Phys. Lett., **36A**, 349 (1971).
530. E. BURZO, D. P. LAZAR, M. CIORANESCU, Phys. Stat. Sol. (b), **65**, K145 (1974).
531. T. M. SRINIVASAN, H. CLAU, R. V. SWANATHAN, R. A. BECK, D. I. BARDOS, in *Phase Stability of Metals and Alloys*, Editatä de P.S. RUDERMAN, J. STRINGER, R. I. JEFFAC, McGraw-Hill Book Company, Inc. New York, 1967.
532. F. BROUERS, M. CYROT, F. CYROT-LACKMAN, Phys. Rev., **B7**, 4370 (1973).
533. F. GAUTIER, F. BROUERS, J. VAN DEN REST, J. Phys., **35**, C4-207.
534. F. BROUERS, F. DUCASTELLE, F. GAUTIER, J. VAN DER REST, J. Phys., **F3**, 2120 (1973).
535. K. AOI, H. DENLING, K. H. BENNEMANN, Phys. Rev., **B10**, 1975 (1974).
536. H. MIWA, Progr. Theor. Phys., **52**, 1 (1974).
537. D. J. KIM, Phys. Rev., **B1**, 3725 (1970).
538. D. J. KIM, J. Phys. **32**, C1-755 (1971).
539. S. H. LIU, Phys. Rev., **B17**, 3629 (1977); **B15**, 4281 (1977); **B13**, 3962 (1976).
540. A. V. GOLD, J. Low Temp. Phys., **16**, 3 (1974).
541. T. MORIYA, A. KAWABATA, J. Phys. Soc. Japan, **34**, 639 (1973); **35**, 669 (1973); T. MORIYA, J. Phys. Soc. Japan, **40**, 933 (1976).
542. L. G. PETERSON, R. MELANDER, D. P. SPEARS, S. B. HAGSTRÖM, Phys. Rev., **B14**, 4177 (1976).

VIII.1. Ordine antiferomagnetică

Un sistem antiferomagnetic constă din una sau mai multe perechi de subrețele magnetice; sub o temperatură caracteristică T_N , denumită *temperatura Néel*, momentele magnetice în fiecare subrețea sînt orientate paralel, în timp ce magnetizările subrețelilor sînt dispuse antiparalel două cîte două. În absența cîmpului magnetic extern, magnetizarea rezultantă este nulă, deși dependența de temperatură a magnetizării fiecărei subrețele este asemănătoare cu aceea a unui feromagnet.

Conceptul de antiferomagnetism a fost folosit de Néel [1, 2] începînd din anul 1932, ideile legate de acest concept fiind clarificate și extinse în 1948 [3]. Termenul de antiferomagnetism este consacrat de Hultthen [4] care face prima analiză a undelor de spin la materiale antiferomagnetice.

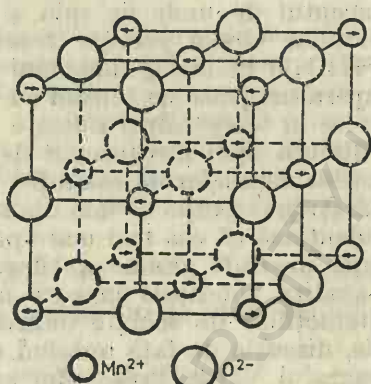
Una din problemele importante ale antiferomagnetismului o constituie originea interacțiilor de schimb. Deoarece, dependența de temperatură a magnetizării subrețelilor este asemănătoare cu cea a unui feromagnet, tipurile de interacții descrise în capitolul precedent pot fi utilizate și la analiza materialelor antiferomagnetice. Menționăm și un alt mecanism denumit *superschimb*, care deși poate să conducă și la o ordonare feromagnetică, este specific pentru analiza comportării materialelor antiferomagnetice. Bizette [5] și Néel [3] evidențiază importanța acestui mecanism, care presupune în esență un cuplaj de schimb între ionii magnetici prin intermediul unui ion nemagnetic.

Metoda cea mai directă pentru studiul ordinei magnetice într-un cristal prezentînd antiferomagnetism îl constituie difracția de neutroni. Modul de dispunere al momentelor magnetice în cazul structurii MnO , prima structură antiferomagnetică analizată prin difracție de neutroni [6] este redată în figura VIII.1. Structura magnetică a acestui oxid este descrisă de Bertaut [7, 8].

Măsurătorile prin difracție de neutroni pot da informații privind variația cu temperatura a magnetizării subrețelilor analizînd dependența de temperatură a intensității uneia din liniile de difracție. Pentru cazul MnO , dependența de temperatură a magnetizării o redăm în figura VIII.14, în legătură cu analiza modelelor ce pot descrie teoretic comportarea materialelor antiferomagnetice. În figura VIII.2 prezentăm dependența de temperatură a magnetizării unei subrețele la MnF_2 și FeF_2 [9]. Se vede că aceasta este asemănătoare cu aceea a unui feromagnet obișnuit.

Succesiunea modelelor folosite pentru analiza proprietăților materialelor antiferomagnetice, este asemănătoare în multe privințe, cu cea dezvoltată în cadrul feromagnetismului. Un grup de modele au ca punct de plecare hamiltonianul de schimb Heisenberg. Energia minimă a sistemului antiferomagnetic corespunde unui aliniament antiparalel al

Fig. VIII. 1. — Structura magnetică a MnO .



momentelor magnetice ale perechilor de subrețele. Extinzând hamiltonianul (VII.6.1) pentru a descrie un antiferomagnet aflat în câmpul de inducție $B = \mu_0 H$, avem

$$\mathcal{H} = -g\mu_0\mu_B H \sum_i S_{iz}\epsilon_i - 2 \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j, \quad (\text{VIII.1.1})$$

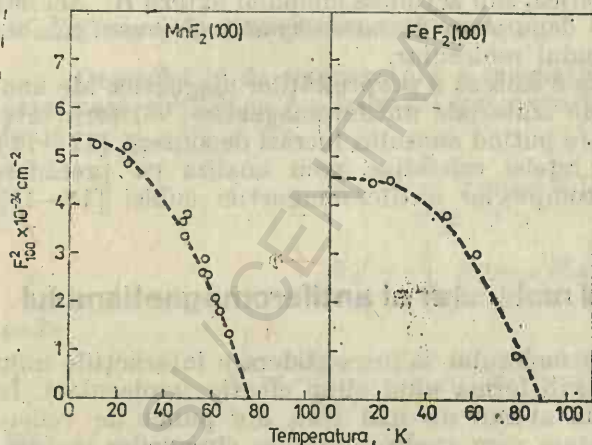


Fig. VIII. 2. — Dependența de temperatură a intensităților liniilor de difracție (100) la MnF_2 și FeF_2 .

unde câmpul extern H ce acționează asupra celor două subrețele diferă în semn ($\epsilon_i = \pm 1$). Integrala de schimb are semn opus cu cea evidențiată la un feromagnet.

În rezolvarea hamiltonianului (VIII.1.1) se utilizează diferite metode de aproximație. Cea mai folosită metodă este aproximația câmpului molecular (ACM). Simplitatea metodei cît și posibilitatea de estimare relativ ușoară a parametrilor de interacție au constituit unele din

elementele care îi conferă larga utilitate. Ca și în cazul feromagnetismului, un grup de metode ce folosesc conceptul de câmp efectiv tratează în mod exact interacțiile magnetice între un număr finit de spini, efectul interacțiilor cu restul cristalului fiind exprimat sub forma unui câmp efectiv.

Comportarea în jurul temperaturii de tranziție, o vom discuta utilizând metoda dezvoltării în serie. În domeniul temperaturilor joase vom extinde conceptul de unde de spin și la materiale antiferomagnetice. Metoda funcțiilor Green permite rezolvarea aproximativă a hamiltonianului (VIII.1.1) în întreg domeniul de temperaturi, rezultatele obținute la temperaturi joase coincidând cu cele evidențiate în modelul undelor de spin, iar la temperaturi ridicate cu metoda dezvoltării în serie.

Vom discuta apoi mecanismul de superschimb caracteristic oxizilor sau sărurilor metalelor de tranziție, în care ionii metalelor de tranziție sînt separați prin grupe de ioni diamagnetici [10—11]. Datele experimentale evidențiază că cea mai mare parte a sistemelor ce fac parte din această grupă prezintă ordine antiferomagnetică.

Vom analiza condițiile în care apare ordinea antiferomagnetică, în cazul interacțiilor de schimb indirecte prin intermediul electronilor de conducție, discuția de față apărînd ca o continuare a aceleia dezvoltată în paragraful VII.9. Prezentăm apoi unele descrieri în modele de bandă, a comportării materialelor antiferomagnetice și anume modelul Stoner, unda de densitate de spin, cît și hamiltonianul Hubbard. Nu vom reveni asupra unor modele implicînd atît trăsături de bandă cît și localizate care pot conduce fie la o ordonare feromagnetică fie la una antiferomagnetică. Acestea au fost analizate în paragraful VII.10, cu care prilej s-au menționat condițiile în care este posibilă apariția diferitelor structuri magnetice.

Unele clase de materiale, prezintă o tranziție de la starea antiferomagnetică la cea feromagnetică, sub acțiunea cîmpului extern H . Această comportare cunoscută sub denumirea de *metamagnetism*, o vom analiza folosind aproximația cîmpului molecular.

În final, vom prezenta o sinteză a proprietăților magnetice ale unor clase mai reprezentative de materiale antiferomagnetice, cititorul interesat de date complementare putînd consulta lucrări de sinteză [12—14].

Dat fiind simplitatea rețelei cristaline vom analiza cu precădere comportarea magnetică a compuşilor antiferomagnetici cubici [15—18].

VIII.2. Modelul cîmpului molecular al antiferomagnetismului

Aproximația cîmpului molecular ia în considerare interacțiile unui atom cu restul cristalului sub forma unui câmp efectiv (molecular). În cazul antiferomagnetismului atomii nu mai sînt, din punct de vedere magnetic, echivalenți. Ca atare vom analiza acțiunea cîmpurilor moleculare asupra unui atom al fiecărei subrețele magnetice constituate a cristalului. Pentru început vom considera cazul unui antiferomagnet Néel cu două subrețele [3]. Vom discuta apoi ordinea magnetică în structuri cubice antiferomagnetice. În final vom prezenta un model mai general al antiferomagnetismului.

Admițînd un hamiltonian Heisenberg, coeficienții cîmpului molecular N_i , sînt legați de integrala de schimb $\mathcal{J}_{ij}$ și numărul de atomi magne-

tici vecini z_{ij} , prin relația (VII.4.10). Semnul integralei de schimb $\mathcal{J}_{ij}$ și respectiv al coeficientului câmpului molecular N_{ij} este însă diferit de cel evidențiat în cazul feromagnetismului.

VIII.2.1. Antiferomagnet Néel cu două subrețele

Să considerăm un sistem avînd două subrețele magnetice [3] notate prin A și B , ale căror momente magnetice sînt dispuse antiparalel. Admitem că momentele magnetice ale atomilor din prima sferă de coordinație sînt orientate antiparalel la momentul atomului considerat. Această condiție este realizată pentru rețelele cubice simple și respectiv cubice cu volum centrat. Câmpul molecular H_{mA} și H_{mB} ce acționează asupra unui atom din subrețeaua A și respectiv B , prin analogie cu relația (VII.4.1) este dat de

$$H_{mA} = -N_{AA}M_A - N_{AB}M_B; \quad H_{mB} = -N_{BA}M_A - N_{BB}M_B. \quad (\text{VIII.2.1})$$

Ținînd seama de faptul că același tip de atom ocupă atît pozițiile A cît și B avem:

$$N_{AA} = N_{BB} = N_{ii}; \quad N_{AB} = N_{BA}. \quad (\text{VIII.2.2})$$

Deoarece interacția între vecinii în ordinul unu este antiferomagnetică avem, $N_{AB} > 0$. Valoarea și semnul lui N_{ii} depinde de materialul studiat. Sub acțiunea unui câmp magnetic extern H , câmpurile moleculare acționînd asupra atomilor din subrețelele A și respectiv B sînt:

$$\begin{aligned} H_A &= H - N_{ii}M_A - N_{AB}M_B; \\ H_B &= H - N_{AB}M_A - N_{ii}M_B. \end{aligned} \quad (\text{VIII.2.3})$$

A. Regiunea de magnetizare spontană

Dependența de temperatură a magnetizărilor subrețelor poate fi exprimată similar cu cea în cazul feromagnetismului, prin funcțiile Brillouin:

$$\begin{aligned} M_A &= \frac{1}{2} Ng_J \mu_B J B_J(x_A), \\ M_B &= \frac{1}{2} Ng_J \mu_B J B_J(x_B), \end{aligned} \quad (\text{VIII.2.4})$$

unde

$$x_A = \frac{Jg_J\mu_0\mu_B}{k_B T} H_A; \quad x_B = \frac{Jg_J\mu_0\mu_B}{k_B T} H_B, \quad (\text{VIII.2.5})$$

iar

$$\begin{aligned} B_J(x_A) &= \frac{2J+1}{2J} \text{cth} \frac{2J+1}{2J} x_A - \frac{1}{2J} \text{cth} \frac{x_A}{2J}, \\ B_J(x_B) &= \frac{2J+1}{2J} \text{cth} \frac{2J+1}{2J} x_B - \frac{1}{2J} \text{cth} \frac{x_B}{2J}, \end{aligned} \quad (\text{VIII.2.6})$$

notațiile fiind identice cu cele utilizate în paragraful VII.4.

B. Comportarea la temperaturi ridicate ($T > T_N$).

Dacă efectele de saturație sînt neglijabile (deci H nu are valori prea mari), la temperaturi ridicate, funcțiile Brillouin pot fi approximate prin primul termen din dezvoltarea în serie. Deci

$$B_J(x) \simeq \frac{J+1}{3J} x. \quad (\text{VIII.2.7})$$

Relațiile (VIII.2.4) se scriu :

$$M_A = \frac{N\mu_0\mu_B^2 g_J^2 J(J+1)}{6k_B T} H_A, \quad (\text{VIII.2.8})$$

$$M_B = \frac{N\mu_0\mu_B^2 g_J^2 J(J+1)}{6k_B T} H_B.$$

În regiunea paramagnetică avem :

$$H_A = H - N_{ii}M_A - N_{AB}M_B, \quad (\text{VIII.2.9})$$

$$H_B = H - N_{AB}M_A - N_{ii}M_B.$$

Înlocuind relațiile (VIII.2.9) în (VIII.2.8) rezultă :

$$M_A = \frac{N\mu_0\mu_B^2 g_J^2 J(J+1)}{6k_B T} (H - N_{ii}M_A - N_{AB}M_B), \quad (\text{VIII.2.10})$$

$$M_B = \frac{N\mu_0\mu_B^2 g_J^2 J(J+1)}{6k_B T} (H - N_{AB}M_A - N_{ii}M_B).$$

Susceptivitatea magnetică a sistemului este dată de

$$\chi = \frac{M_A + M_B}{H} = \frac{C}{2HT} [2H - (N_{ii} + N_{AB})M], \quad (\text{VIII.2.11})$$

unde C este constanta Curie

$$C = \frac{N\mu_0\mu_B^2 g_J^2 J(J+1)}{3k_B}. \quad (\text{VIII.2.12})$$

Rezolvînd ecuația (VIII.2.11) se obține o relație de tip Curie-Weiss

$$\chi = \frac{C}{T + \theta}, \quad (\text{VIII.2.13})$$

unde

$$\theta = \frac{1}{2} C(N_{ii} + N_{AB}) \quad (\text{VIII.2.14})$$

reprezintă temperatura Curie asimptotică.

În relațiile de mai sus am notat prin N numărul total de momente magnetice pe unitatea de volum. Se vede că :

$$N_{AB} = -\frac{2}{N} \sum_{j \in B} n_{ij}; \quad i \in A,$$

$$N_{ii} = \frac{2}{N} \sum_{j \in A} n_{ij}; \quad i \in A, \quad (\text{VIII.2.15})$$

$$N_{ii}^B = \frac{2}{N} \sum_{j \in B} n_{ij}; \quad i \in B,$$

unde n_{ij} caracterizează interacția dintre doi atomi i și j .

C. Temperatura Néel, T_N

Temperatura Néel poate fi definită ca : (a) temperatura critică la care magnetizarea spontană a uneia din subrețele tinde la zero (M_A și M_B avînd mărimi egale, opuse ca semn); (b) prin apropierea de T_N , din regiunea temperaturilor ridicate (deci temperatura la care susceptivitatea magnetică devine infinită). Relațiile (VIII.2.10) sînt valabile în jurul lui T_N în măsura în care efectele de saturație nu sînt importante. Pentru $H = 0$, relațiile (VIII.2.10) se scriu :

$$M_A = \frac{C}{2T} (-N_{ii}M_A - N_{AB}M_B),$$

$$(\text{VIII.2.16})$$

$$M_B = \frac{C}{2T} (-N_{AB}M_A - N_{ii}M_B).$$

Pentru valori diferite de zero ale magnetizărilor subrețelor, determinantul format din coeficienții lui M_A și M_B trebuie să fie nul. Rezultă astfel

$$T_N = \frac{C}{2} (N_{AB} - N_{ii}). \quad (\text{VIII.2.17})$$

Raportul θ/T_N

$$\frac{\theta}{T_N} = \frac{N_{AB} + N_{ii}}{N_{AB} - N_{ii}} = \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha} \quad (\text{VIII.2.18})$$

permite în principiu determinarea mărimii $\alpha = \frac{N_{AB}}{N_{ii}}$, respectiv importanța relativă a interacțiilor magnetice. Ilustrăm în figura VIII.3 dependența de temperatură a susceptivității magnetice pentru $\alpha < 1$, $\alpha > 1$ și $\alpha \gg 1$. Ultimul caz corespunde materialelor metamagnetice.

În jurul lui T_N , experimental, se observă o curbă a lui $\chi^{-1} = f(T)$, similară cu cea evidențiată în cazul materialelor feromagnetice, justificată prin prezența unei ordine de rază mică de acțiune, pe care aproximația cîmpului molecular nu o poate însă considera.

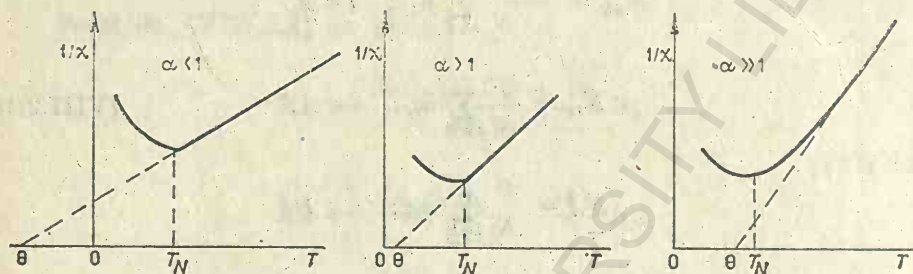


Fig. VIII. 3. — Reflectarea mărimilor relative ale interacțiilor magnetice în dependența de temperatură a inversului susceptivității la materiale antiferomagnetice

D. Susceptivitatea magnetică sub temperatura Néel

În acest domeniu de temperatură, cele două subrețele au magnetizări egale și de semn opus, formînd în lipsa unui cîmp extern un sistem a cărui magnetizare este nulă. Un cîmp magnetic extern va roti însă magnetizarea uneia din subrețele în raport cu cealaltă, rezultînd astfel un moment magnetic finit. Vom considera cîmpuri magnetice externe, care nu produc modificări apreciable ale structurii magnetice. Anizotropia cristalină (pe care o presupunem uniaxială) determină direcția comună a lui M_A și M_B , acestea fiind coliniare și orientate după axa de ușoară magnetizare.

Să analizăm măsura în care cîmpul magnetic extern, acționînd asupra celor două subrețele, va afecta mărimea vectorului magnetizare (în afară de rotația magnetizărilor una în raport cu alta). Vom considera la început, o situație mai simplă, cînd nu există anizotropie. Energia liberă a sistemului este dată de

$$\begin{aligned} \epsilon = & -\mu_0 H(M_A + M_B) + \mu_0 N_{AB}(M_A \cdot M_B) - \\ & - \frac{1}{2} \mu_0 N_{ii}(M_A^2 + M_B^2) + f_A(M_A) + f_B(M_B), \end{aligned} \quad (\text{VIII.2.19})$$

unde

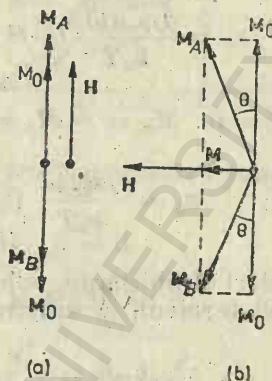
$$f_i(M_i) = Nk_B T \int_0^{\frac{M_i}{M_0}} B_J^{-1}(x) dx \quad (i = A, B), \quad (\text{VIII.2.20})$$

M_0 fiind lungimea inițială a vectorului M_A , respectiv M_B , $M_0 = M_A^0 = M_B^0$.

Din cauza simetriei, configurația de echilibru a sistemului va fi oblică, M_A și M_B făcînd un unghi de $(90 - \theta/2)$ cu axa cîmpului magnetic (fig. VIII.4b). Vom nota prin M_T lungimea vectorilor moment magnetic M_A și M_B . Energia liberă este

$$\epsilon = -2\mu_0 H M_T [\sin \theta + \mu_0 N_{AB} M_T^2 \cos 2\theta - \mu_0 N_{tt} M_T^2 + \\ + 2k_B T N \int_0^{\frac{M_T}{M_0}} B_J^{-1}(x) dx. \quad (\text{VIII.2.21})$$

Fig. VIII. 4. — Configurația de echilibru a unui sistem antiferomagnetic în cîmp magnetic extern.



Condiția [de echilibru] $\frac{\partial \epsilon}{\partial \theta} = 0$ conduce la relația

$$M_T \cos \theta (H + 2N_{AB} M_T \sin \theta) = 0 \quad (\text{VIII.2.22})$$

cu un echilibru nestabil pentru $\theta = [\pi/2$ și respectiv

$$\sin \theta = \frac{H}{2N_{AB} M_T}. \quad (\text{VIII.2.23})$$

Condiția $\partial \epsilon / \partial M_T = 0$, pentru valoarea lui θ dată mai sus, dă

$$M_T = M_0 B \left[\frac{(N_{AB} + N_{tt}) M_T \mu_B \mu_0}{k_B T} \right]. \quad (\text{VIII.2.24})$$

Aceasta corespunde cu valoarea M_T în absența cîmpului magnetic. Deci atunci cînd cîmpul magnetic acționează simetric, nu modifică lungimea medie a magnetizărilor subrețelilor. Magnetizarea rezultantă este proporțională cu cîmpul magnetic extern

$$M = 2 M_T \sin \theta = \frac{H}{N_{AB}}. \quad (\text{VIII.2.25})$$

Să considerăm un monocristal, în care un câmp magnetic de intensitate mică va acționa fie după direcția momentelor magnetice fie perpendicular la aceasta, anizotropia fixînd direcția magnetizării subrețelilor (fig. VIII.4). În cele ce urmează nu vom considera termenul corespunzător energiei de anizotropie.

a. Câmpul H ce acționează asupra subrețelilor M_A și M_B este paralel cu H_{mA} și antiparalel cu H_{mB} . În acest caz avem :

$$x_A = \frac{g_J \mu_0 \mu_B J}{k_B T} (H - N_{ii} M_A + N_{AB} M_B), \quad (\text{VIII.2.26})$$

$$x_B = \frac{g_J \mu_0 \mu_B J}{k_B T} (-H + N_{AB} M_A - N_{ii} M_B).$$

Pentru $H = 0$, $M_A = -M_B = M_0$, iar $x_A = -x_B = x_0$ unde

$$x_0 = \frac{g_J \mu_0 \mu_B J}{k_B T} [(N_{AB} - N_{ii}) M_0]. \quad (\text{VIII.2.27})$$

Pentru valori H obișnuite, vom dezvolta funcțiile Brillouin în serie Taylor. Reținînd termenii în ordinul unu ai dezvoltării avem

$$B_J(x_A) = B_J(x_0) + \frac{g_J^2 \mu_0 \mu_B J}{k_B T} [H + N_{ii}(M_0 - M_A) + N_{AB}(M_B - M_0)] B_J'(x_0), \quad (\text{VIII.2.28})$$

$$B_J(x_B) = B_J(x_0) - \frac{g_J \mu_0 \mu_B J}{k_B T} [H + N_{AB}(M_0 - M_A) + N_{ii}(M_B - M_0)] B_J'(x_0), \quad (\text{VIII.2.29})$$

unde $B_J'(x_0) = \partial B_J(x_0) / \partial x_0$
Susceptivitatea magnetică este

$$\chi_{||} = \frac{M}{H} = \frac{M_A - M_B}{H} \quad (\text{VIII.2.30})$$

și ținînd seama de relația (VIII.2.4) avem

$$\chi_{||} = \frac{N \mu_0 \mu_B^2 g_J^2 J^2 B_J'(x_0)}{k_B T + \frac{1}{2} (N_{ii} + N_{AB}) \mu_0 \mu_B^2 g_J^2 N J^2 B_J'(x_0)}. \quad (\text{VIII.2.31})$$

Relația (VIII.2.31) evidențiază că la $T = 0$, avem $\chi_{||} = 0$. Aceasta înseamnă că toate momentele magnetice sînt aliniate (paralel sau antiparalel) la câmpul aplicat și magnetizarea indusă este nulă. Odată cu creșterea temperaturii, $\chi_{||}$ crește pînă la T_N ; pentru $T > T_N$ susceptivitatea este dată de relația (VIII.2.13), deci $\chi = C/(T + \theta)$.

Lidiard [19] a considerat cazul cînd $N_{ii} = 0$, calculînd $\chi_{||} = f(T/T_N)$ pentru valori $J = S = 1/2, 3/2$ și $5/2$. Unele din rezultatele obținute sînt reprezentate în figura VIII.5.

b. Monocristalul antiferomagnetice este supus acțiunii unui cîmp extern H situat perpendicular la axa de ușoară magnetizare (fig. VIII.4b).

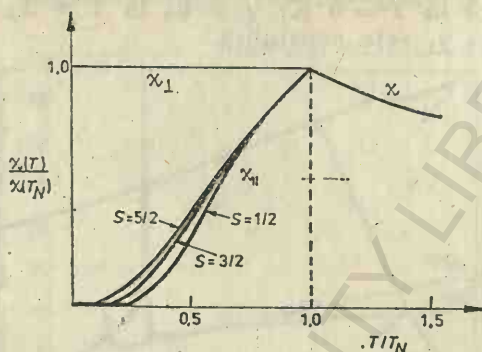


Fig. VIII.5. — Dependenta de temperatură a susceptibilității magnetice, la un antiferomagnet, pentru valori ale spinului $S = 1/2, 3/2$ și $5/2$.

Cîmpul H va exercita un cuplu asupra magnetizării subrețelelor. Sistemul se află în echilibru dacă

$$|M_A \times (H + H_{mA})| = 0, \quad (\text{VIII.2.32})$$

deci

$$M_A H \cos \theta - N_{AB} M_A M_B \sin 2\theta = 0, \quad (\text{VIII.2.33})$$

de unde

$$\sin \theta = \frac{H}{2M_B N_{AB}}. \quad (\text{VIII.2.34})$$

Susceptivitatea $\chi_{\perp}$

$$\chi_{\perp} = \frac{1}{H} (M_A + M_B) \sin \theta = 2 \frac{M_B}{H} \sin \theta = N_{AB}^{-1}. \quad (\text{VIII.2.35})$$

Susceptivitatea perpendiculară $\chi_{\perp}$ este independentă de $N_{\perp}$ și constantă pînă la T_N (fig. VIII.5).

E. Materiale policristaline

În majoritatea cazurilor, experimental, se măsoară probe policristaline în care axele de ușoară magnetizare sînt distribuite în mod aleator. Vom nota magnetizările induse paralel și respectiv perpendicular la axa de ușoară magnetizare prin $M_{||}$ și $M_{\perp}$. Susceptivitatea magnetică a probei policristaline χ_p este

$$\chi_p = \frac{M}{H} \cdot \frac{H}{H} = \frac{M_{||} \cos \alpha + M_{\perp} \sin \alpha}{H}. \quad (\text{VIII.2.36})$$

Cum $\chi_{||} = \frac{M_{||}}{H \cos \alpha}$; $\chi_{\perp} = \frac{M_{\perp}}{H \sin \alpha}$ rezultă

$$\chi_p = \chi_{||} \cos^2 \alpha + \chi_{\perp} \sin^2 \alpha. \quad (\text{VIII.2.37})$$

Vom media expresia de mai sus

$$\chi_p = \chi_{||} \langle \cos^2 \alpha \rangle + \chi_{\perp} \langle \sin^2 \alpha \rangle = 1/3 \chi_{||} + 2/3 \chi_{\perp}. \quad (\text{VIII.2.38})$$

La $T = 0 \text{ K}$

$$\frac{\chi_p(0)}{\chi_p(T_N)} = 2/3, \quad (\text{VIII.2.39})$$

deoarece la $T = 0 \text{ K}$, $\chi_{||} = 0$; la $T = T_N$ $\chi_{||} = \chi_{\perp}$ și respectiv componenta $\chi_{\perp}$ este constantă.

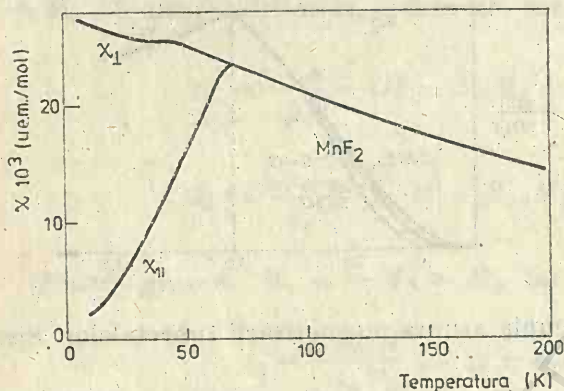
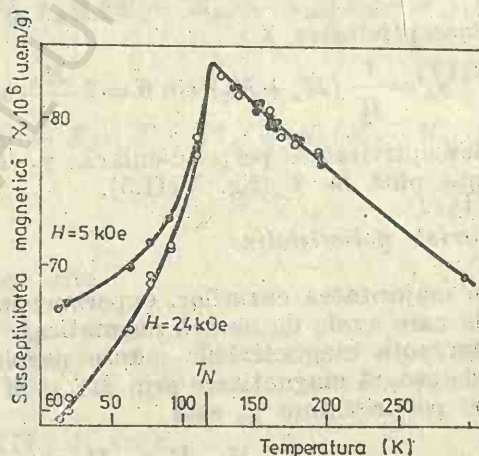


Fig. VIII.6. — Dependența de temperatură a susceptibilității la un monocristal de MnF_2 ($\times 4\pi 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kmol}$).

Rezultatele măsurătorilor experimentale sînt în bun acord cu prezicerile de mai sus, cu toate că am neglijat în analiză energia de anizotropie. Ca exemplu prezentăm în figura VIII.6, susceptibilitatea magnetică măsurată în cazul unui monocristal de MnF_2 paralel și perpendicu-

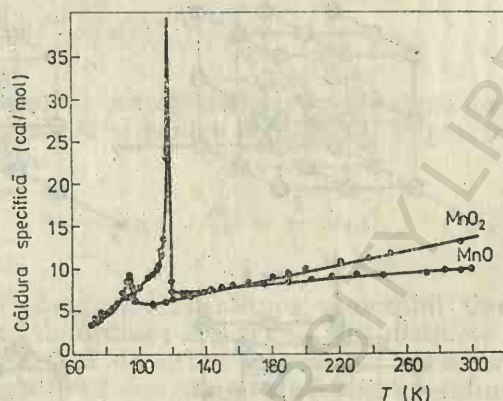
Fig. VIII.7. — Dependența de temperatură a susceptibilității magnetice la MnO policristalin, pentru două valori ale cîmpului extern ($1 \text{ kOe} = 79,6 \cdot 10^3 \text{ A/m}$).



lar la axa c [20]. Susceptibilitatea magnetică $\chi_{\perp}$ este independentă de temperatură, în timp ce valoarea $\chi_{||}$ măsurată pentru cîmpul exterior paralel la axa c crește și are un maxim la T_N . Pentru alte floruri antiferomagnetice concordanța cu modelul simplificat analizat mai sus (s-a neglijat anizotropia) nu mai este însă așa de bună. Pentru probe policristaline, susceptibilitatea magnetică la $T = 0 \text{ K}$ se află în concordanță rezonabilă cu prezicerile relației (VIII.2.39) (fig. VIII.7). Susceptibilitatea magnetică a MnO policristalin depinde de cîmpul aplicat [21] prezentînd un maxim la temperatura Néel.

Dependența de temperatură a căldurii specifice la materiale anti-feromagnetice evidențiază un maxim la temperatura Néel [22]. Maximul observat este mai puțin ascuțit decât cel presupus de model (fig. VIII.8). Faptul că deasupra lui T_N căldura specifică este încă mare evidențiază prezența unei ordine de rază mică de acțiune (vezi paragraful VII.4).

Fig. VIII. 8. — Dependența de temperatură a căldurii specifice la MnO și MnO_2 .



VIII.2.2. Structuri antiferomagnetice cubice

Folosind aproximația cîmpului molecular, Néel [3], Van Vleck [13, 15] și Anderson [11] au considerat unele configurații de spin pentru rețele cristaline avînd simetria cubică. Ulterior Smart [16] și Ter Haar și Lines [17] au prezentat o analiză de detaliu a structurilor cubice, considerînd interacții de schimb între vecinii în ordinul unu și doi. Pentru a caracteriza aceste interacții se folosesc atît coeficienții cîmpului molecular N_{ij} , cît și integralele de schimb $\mathcal{J}_{ij}$. Conform cu relația (VII.4.10) aceste mărimi sînt proporționale. În scopul de a specifica cînd interacțiile cu vecinii în ordinul j sînt fero- sau antiferomagnetice, valorile $N_{ij}(\mathcal{J}_{ij})$ se multiplică prin factorul $\varepsilon_{ij} = \pm 1$.

Raportul θ/T_N între temperatura Curie asimptotică și temperatura Néel depinde de valorile coeficienților cîmpului molecular N_{ii} și N_{AB} (respectiv $\mathcal{J}_2$ și $\mathcal{J}_1$). Relația (VIII.2.18) sugerează la prima vedere că raportul θ/T_N poate fi oricît de mare, pe măsură ce valorile N_{ii} se apropie de N_{AB} . Din punct de vedere energetic, însă, dacă raportul $N_{ii}/N_{AB}(\mathcal{J}_2/\mathcal{J}_1)$ depășește o anumită valoare, devin mai favorabile [11, 13, 16] structuri în care momentele magnetice ale subrețelelor A și respectiv B nu mai sînt aliniate paralel în cadrul subrețelelor. Smart [16] și Ter Haar și Lines [17] au analizat configurațiile antiferomagnetice la rețelele cc , cvc și cfc în care fiecare spin ($L = 0$, $J = S$) este dirijat, fie în „sus”, fie în „jos”, și în care celula rețelei magnetice nu este mai mare decît dublul celei cristaline.

Din cauza lipsei de spațiu, ne vom referi succint numai la configurațiile antiferomagnetice ce se pot obține pentru o structură cvc [16–18, 23]. În acest caz pot apare 4 tipuri de ordonări antiferomagnetice (fig. VIII.9). Zonele de stabilitate ale acestora pentru diferite valori $\mathcal{J}_1$ și $\mathcal{J}_2$ sînt redată în figura VIII.10. Aranjamentul cel mai favorabil din punct

de vedere energetic pentru valori N_{II}/N_{AB} (sau $\mathcal{J}_2/|\mathcal{J}_1|$ mici corespunde ordinii antiferomagnetice de tip I deci situației cînd toți ionii subrețelei A și respectiv B ai structurii cvc sînt orientați paralel. Cu creșterea ra-

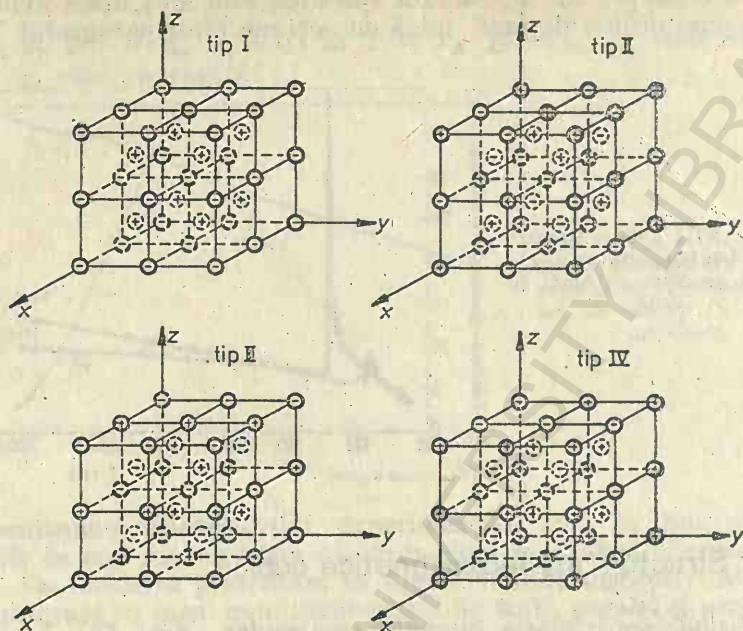


Fig. VIII. 9. — Moduri de aranjare antiferomagnetică a momentelor în structura cubică cu volum centrat.

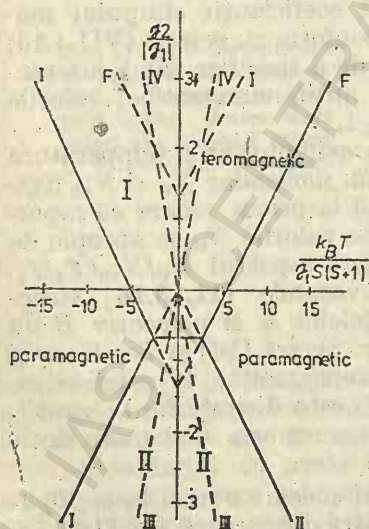


Fig. VIII.10. — Zone de stabilitate ale structurilor antiferomagnetice pentru o rețea Bravais cvc.

portului N_{II}/N_{AB} (sau $\mathcal{J}_2/|\mathcal{J}_1|$) poate apare o structură magnetică în care spinii atomilor unei anumite subrețele definite mai sus nu mai sînt paraleli, aceasta divizîndu-se la rîndul ei în subrețele. Tipul II de ordine antiferomagnetică în rețeaua cvc apare dacă interacția între vecini de ordinul doi este mai mare decît cea între vecini de ordinul unu. În acest tip de ordine magnetică orice atom are în prima sferă de coordinație atomi ce au spinul orientat atît paralel cît și antiparalel la spinul atomului considerat. Pentru tipul II de ordine magnetică energia medie de interacție a spinilor celor două subrețele A și B este nulă, în absența cîmpului magnetic extern, deoarece este la fel de probabil ca vecinii în ordinul unu să aibă spinii paraleli și respectiv antiparaleli. Dacă $H = 0$, la temperaturi ridicate ($T > T_N$)

în acord cu relația (VIII.2.10) avem

$$\begin{aligned} M_{A_1} &= \frac{C}{2T} (-N_{ii} M_{A_1}), \\ -M_{A_2} &= \frac{C}{2T} (-N_{ii} M_{A_2}), \end{aligned} \quad (\text{VIII.2.40})$$

unde M_{A_1} și M_{A_2} sînt magnetizările corespunzătoare celor două orientări ale subrețelei A . Ținînd seama că și pentru subrețeaua B pot fi scrise relații asemănătoare, vom avea:

$$M_{A_1} = -M_{A_2}; \quad M_{B_1} = -M_{B_2}; \quad T_N = \frac{1}{2} N_{ii} C. \quad (\text{VIII.2.41})$$

Calculul susceptivității magnetice deasupra punctului Curie nu implică supoziții privind tipul de ordine; M_{A_1} și M_{A_2} sînt distincte numai pentru $T < T_N$. În cazul tipului II de ordine magnetică, valoarea absolută a raportului între temperatura Curie asimptotică și temperatura Néel este

$$\frac{\theta}{T_N} = (N_{ii} + N_{AB}) N_{ii}^{-1}. \quad (\text{VIII.2.42})$$

Dacă $N_{ii} > N_{AB}/2$ acest tip de ordine va conduce la valori mai ridicate T_N comparativ cu tipul I. Ca o consecință folosim relațiile (VIII.2.17) (VIII.2.18) și respectiv (VIII.2.41) și (VIII.2.42) după cum $N_{ii} < N_{AB}/2$ și respectiv $N_{ii} > N_{AB}/2$. Valoarea maximă prezisă de model pentru θ/T_N este $(\theta/T_N)_{\max} = 3$ obținută în cazul cînd $N_{ii} = N_{AB}/2$. Van Vleck [13] face o sinteză a valorilor θ/T_N pentru antiferomagnetii ce cristalizează în rețele cve și cfc. În primul caz datele experimentale arată că $\theta/T_N < 3$. Pentru rețele cfc valoarea maximă observată (pentru MnO) este $\theta/T_N \simeq 5$.

Așa cum am evidențiat în paragraful IV.5.4, la $T \lesssim T_N$ apar distorsiuni de la simetria cubică și ca atare este dificil de evaluat măsura în care diviziunea în mai multe subrețele apare în mod natural sau este o consecință a acestor distorsiuni.

Diagramele de fază obținute în ACM [17, 18] stabilesc regiunile de stabilitate a diferitelor faze. În regiunile în care două faze sînt în strînsă „competiție” criteriul folosit de aproximația cîmpului molecular nu mai este potrivit. Pentru a obține mai multe informații privind regiunile de stabilitate a diferitelor structuri trebuie să utilizăm modelul undelor de spin [18].

VIII. 2.3. Un model mai general al antiferomagnetismului în aproximația cîmpului molecular

Vom considera în cele ce urmează un model de cîmp molecular avînd un caracter mai general, care permite luarea în considerare a interacțiilor de schimb cu vecinii de ordinul doi sau mai îndepărtați [16, 24].

Vom analiza cazul rețelelor Bravais, în care atomii magnetici sînt echivalenți la translații. Considerăm n subrețele magnetice. Cîmpul molecular acționînd asupra subrețelei i este

$$H_{mi} = H + \sum_{j=1}^n N_{ij} M_j, \quad (\text{VIII.2.43})$$

unde M_j este momentul magnetic al subrețelei j iar N_{ij} reprezintă coeficientul cîmpului molecular ce caracterizează interacția între un atom al rețelei i cu vecinii din subrețeaua j . În acest caz admitem:

$$N_{ii} = 0; \quad N_{ij} = \frac{n(2z_{ij} \mathcal{J}_{ij})}{N \mu_0 \mu_B^2 g^2} \quad (\text{VIII.2.44})$$

Notăm prin z_{ij} numărul de vecini j la un atom i , iar $\mathcal{J}_{ij}$ este interacția de schimb între atomul i și unul din vecinii săi din subrețeaua j . Magnetizarea redusă a subrețelelor este dată de

$$M_i(T)/M_i(0) = B_g(x_i) \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (\text{VIII.2.45})$$

În domeniul temperaturilor ridicate, similar cu relațiile (VIII.2.8) și (VIII.2.9) avem

$$M_i = \frac{C}{nT} H_{mi} = \frac{C}{nT} \left(H + \sum_{j=1}^n N_{ij} M_j \right) \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (\text{VIII.2.46})$$

Magnetizarea totală a sistemului este

$$M = \sum_{i=1}^n M_i. \quad (\text{VIII.2.47})$$

Plecînd de la relațiile (VIII.2.46) și (VIII.2.47) și notînd $N_{ij} = N_{ji}$, avem

$$\sum_{i=1}^n M_i \left(1 - \frac{C}{nT} \sum_{j=1}^n N_{ij} \right) = \frac{CH}{T}. \quad (\text{VIII.2.48})$$

Deoarece atomii sînt echivalenți la translații, rezultă

$$M = \frac{CH}{T \left(1 - \frac{C}{nT} \sum_{j=1}^n N_{ij} \right)}. \quad (\text{VIII.2.49})$$

Susceptivitatea magnetică poate fi scrisă $\chi = C/(T - \theta)$ unde

$$\theta = \frac{C}{n} \sum_{j=1}^n N_{ij}. \quad (\text{VIII.2.50})$$

În acord cu (VIII.2.44) avem

$$\theta = C \sum_{j=1}^n \frac{2z_{ij} \mathcal{J}_{ij}}{N \mu_0 \mu_B^2 g^2 J} = \frac{2J(J+1)}{3k_B} \sum_{j=1}^n z_{ij} \mathcal{J}_{ij}. \quad (\text{VIII.2.51})$$

Temperatura Curie paramagnetică θ este proporțională cu suma algebrică a interacțiilor de schimb acționând asupra unui atom.

Pentru a localiza temperatura de tranziție, vom considera relația (VIII.2.46) pentru $H = 0$. Această condiție conduce la un sistem de ecuații liniare, omogene care prezintă soluții diferite de zero ($M_i \neq 0$) numai dacă

$$\begin{vmatrix} \frac{nT}{C} & -N_{12} & \dots & -N_{1n} \\ -N_{21} & \frac{nT}{C} & \dots & -N_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -N_{n1} & -N_{n2} & \dots & \frac{nT}{C} \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{VIII.2.52})$$

Forma acestui determinant poate fi simplificată ținând seama de simetria rețelei. Cum subrețelele sînt echivalente la translații, setul de numere în fiecare rînd al determinantului trebuie să fie același. Astfel determinantul (VIII.2.52) se poate scrie în forma:

$$\begin{vmatrix} b_0 & b_1 & b_2 \dots b_{n-1} \\ b_{n-1} & b_0 & b_1 \dots b_{n-2} \\ b_{n-2} & b_{n-1} & b_0 \dots b_{n-3} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ b_1 & b_2 & b_3 \dots b_0 \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{VIII.2.53})$$

Elementele diagonale sînt $b_0 = \frac{nT}{C}$, iar cele nediagonale reprezintă coeficienții cîmpului molecular. Determinantul (VIII.2.53) este circulant. Pe de altă parte condiția $N_{ij} = N_{ji}$ se traduce prin egalitatea coeficienților $b_1 = b_{n-1}$; $b_2 = b_{n-2}$; $b_3 = b_{n-3}$ etc. Expresia cea mai generală pentru temperatura de tranziție este

$$T_{Nz} = \frac{C}{n} \sum_{j=1}^n \eta_{ij} N_{ij}, \quad (\text{VIII.2.54})$$

unde $\eta_{ij} = 0, \pm 1$. În acest caz

$$\sum_{i=1}^n M_i = 0, \text{ unde } M_i = \eta_{ij} M_j. \quad (\text{VIII.2.55})$$

Examinînd relațiile (VIII.2.54) și (VIII.2.55) se vede că teoria prezice $(n - 1)$ moduri de aranjări antiferomagnetice. Ne așteptăm însă ca unele din acestea să fie degenerate din cauza simetriei de translație.

Comparînd relațiile (VIII.2.50) și (VIII.2.54) se poate evidenția o diferență între temperatura Néel (Curie) și respectiv temperatura Curie asimptotică (paramagnetică). În cazul unui material feromagnetic $\eta_{ij} = 1$ și deci $T_{Ns} = \theta_p$, cum a reieșit de altfel din analiza AOM a feromagnetismului. Pentru un material antiferomagnetic este evident faptul că T_{Ns} diferă de θ .

La temperaturi scăzute, $T < T_N$, variația cu temperatura a magnetizării spontane este dată de

$$\frac{M_i(T)}{M_i(0)} = \left(\frac{3J}{J + 1} \cdot \frac{M_i(T)}{M_i(0)} \cdot \frac{1}{t_s} \right), \quad (\text{VIII.2.56})$$

$$\text{unde } t_s = \frac{T}{T_{Ns}} \text{ iar } \frac{M_i(T)}{M_i(0)} = \eta_{ij} \cdot \frac{M_j(T)}{M_j(0)}. \quad (\text{VIII.2.57})$$

Variația cu temperatura a magnetizării spontane a unei subrețele are aceeași formă cu cea a unui feromagnet. În cazul materialelor antiferomagnetice, vom avea un set de ecuații pentru fiecare tip de ordine antiferomagnetică, acest set avînd valori caracteristice η_{ij} și T_{Ns} .

Modelul general a fost particularizat de Smart [24] pentru cazul rețelelor cubice.

VIII.3. Modele în antiferomagnetism bazate pe conceptul de cîmp efectiv

În paragraful VII.5 am analizat unele modele ale feromagnetismului care tratează în mod exact interacțiunile într-o porțiune finită a cristalului efectul interacțiilor cu restul cristalului fiind considerate sub forma unui cîmp efectiv. Aceste modele pot fi folosite și la descrierea proprietăților magnetice ale materialelor antiferomagnetice. Vom rezuma, în cele ce urmează, unele particularități, ale modelelor, rezultat al acestui tip de ordonare, considerînd numai contribuția spinului la momentul magnetic.

Pentru a ilustra metoda Oguchi [25] vom considera situația în care spinul este $S = 1/2$, admitînd totodată că interacțiile au loc numai cu cei z vecinii în ordinul unu. În cîmp extern nul, hamiltonianul $\mathcal{H}_p$ al sistemului este dat de :

$$\mathcal{H}_p = -2J_{ij} S_i S_j - g \mu_0 \mu_B H_A S_{iz} - g \mu_0 \mu_B H_B S_{jz} \quad (\text{VIII.3.1})$$

Plecînd de la hamiltonianul (VIII.3.1) se obține o ecuație implicită pentru dependența de temperatură a magnetizării spontane $\propto (S_A - S_B)$ [26].

Temperatura Néel T_N , este definită ca temperatura la care magnetizarea fiecărei subrețele este nulă ($S_A = -S_B = 0$), condiție care conduce la ($J_{ij} = J$)

$$\exp \left(\frac{2J}{k_B T_N} \right) \simeq \frac{z-2}{z+2}. \quad (\text{VIII.3.2})$$

Valorile $\frac{k_B T_N}{|\mathcal{J}|}$ pentru $z = 6$ și respectiv $z = 8$ ($S = 1/2$), sînt adte mai jos comparativ cu valorile corespunzătoare obținute în aproximația cîmpului molecular :

	$z = 6$	$z = 8$
aproximația cîmpului molecular	3,00	4,00
metoda Oguchi	2,89	3,92

În modelul Oguchi valorile $k_B T_N/|\mathcal{J}|$ sînt ușor mai mari, comparativ cu cele obținute în cazul ordonării feromagnetice.

Magnetizarea sistemului la $T = 0$ K nu este saturată. Lipsa saturației la 0 K a stării antiferomagnetice este un efect cuantic (vezi paragraful VIII.5) [27–29]. Astfel în cazul $z = 6$ și 8, magnetizarea redusă a subrețelei, pentru spinul $S = 1/2$ este dată de :

	$z = 6$	$z = 8$
Oguchi [25]	0,970	0,990
modelul undei de spin [30]	0,844	0,850
ref. [27]	0,880	0,918
ref. [28]	0,872	0,905

La temperaturi mai mari ca temperatura Néel, susceptivitatea magnetică are forma

$$\chi = \frac{C}{T} \frac{4}{\exp\left(-\frac{2\mathcal{J}}{k_B T}\right) + 3 - 2(z-1)\frac{\mathcal{J}}{k_B T}}. \quad (\text{VIII.3.3})$$

Pentru $\mathcal{J} < 0$, valoarea lui χ nu diverge la nici o temperatură. Dependența de temperatură a susceptivității magnetice dată de relația (VIII.3.3)

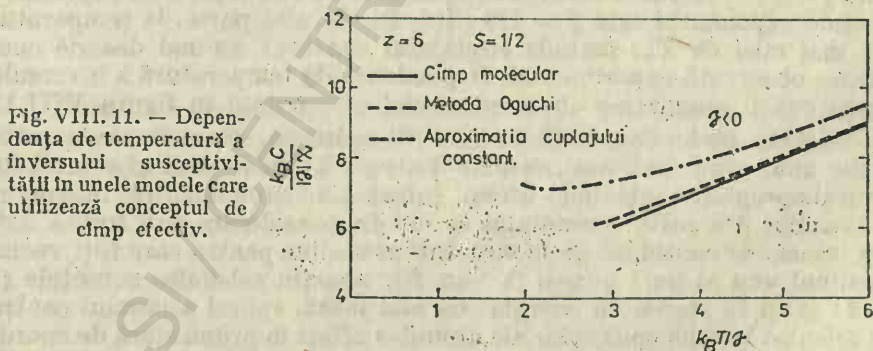


Fig. VIII.11. — Dependența de temperatură a inversului susceptivității în unele modele care utilizează conceptul de cîmp efectiv.

este redată [24] în figura [VIII.11, comparativ cu cea obținută în aproximația cîmpului molecular.

Aproximația cuplajului constant consideră un hamiltonian de interacție efectiv [26, 29] ce diferă de cel caracterizînd sistemul feromagnetic. Deoarece cele două subrețele magnetice „sînt” cîmpuri efective dife-

rite, va trebui să introducem un termen suplimentar. Astfel avem

$$\mathcal{H}_e = -2A_1 S_1 S_2 - 2A_2 S_{iz} S_{jz} - 2A_3 (S_{iz} + S_{jz}) - 2A_4 (S_{iz} - S_{jz}). \quad (\text{VIII.3.4})$$

Coeficienții A_i depind de temperatura T cât și de valorile magnetizărilor. Dacă alegem două din valorile A_i , celelalte sînt determinate [29]. Pentru $A_1 = A_2 = 0$ avem aproximația cîmpului molecular, în timp ce pentru $A_1 = \mathcal{J}$ și $A_2 = 0$ avem aproximația cuplajului constant. Metoda cuplajului constant conduce la un cîmp efectiv care variază într-un mod destul de complicat cu magnetizarea și temperatura.

Temperatura Néel se determină analog cu T_c pentru un feromagnet. Se obține o expresie de forma

$$z \frac{\mathcal{J}}{k_B T_N} \left[3 + \exp \left(-\frac{2\mathcal{J}}{k_B T_N} \right) \right] + (z - 1) \left[\exp \left(\frac{-2\mathcal{J}}{k_B T_N} \right) - 1 \right] = 0. \quad (\text{VIII.3.5})$$

Valorile $k_B T_N / \mathcal{J}$ calculate pentru $S=1/2$ și un număr de vecini $z = 6$ și $z = 8$ sînt:

$z = 6$	$z = 8$
2,03	3,16

Comparînd cu valorile $k_B T_N / \mathcal{J}$ obținute anterior, constatăm că temperatura Néel T_N este considerabil mai scăzută ca valorile evidențiate în modelul cîmpului molecular și respectiv Oguchi.

Modelul analizat, prezice o tranziție de fază de speța a doua, la temperatura Néel. Pentru temperaturi apropiate, dar ușor mai mici ca T_N , se poate arăta că magnetizarea spontană urmează o lege de forma $M \propto (T_N - T)^{1/2}$. Această variație este diferită de cea observată experimental, unde exponentul este $\beta = 1/3$ [31]. Pe de altă parte, la temperaturi mult mai mici ca T_N , metoda cuplajului constant nu mai descrie comportarea observată experimental. Dependența de temperatură a inversului susceptibilității magnetice în acest model este redată în figura VIII.11.

Metoda Bethe-Peierls-Weiss (BPW) tratează, în mod exact, interacțiile unui grup de atomi, format dintr-un atom central și vecinii din învelișul apropiat, conținînd z atomi. Interacțiile cu momentele magnetice ale atomilor din restul cristalului se iau în considerare sub forma unui cîmp intern. Se consideră acele structuri cristaline pentru care toți vecinii în ordinul unu al unei poziții (A sau B), aparțin celeilalte subrețele (B sau A) [32]. În starea cu energia cea mai joasă, spinul atomului central este orientat în sens opus celor ale atomilor aflați în prima sferă de coordinație. Ca atare, va trebui să considerăm două cîmpuri efective H_A și H_B care acționează asupra spinilor atomilor vecini în ordinul unu la o poziție A și respectiv B . Asupra spinului central acționează numai cîmpul aplicat deoarece efectul mediu al interacțiilor cu vecinii este nul. Momentele magnetice medii ale atomului central și ale atomilor din prima sferă de coordinație pot fi obținute din funcția de partiție a sistemului. Condiția de selfconsistență a acestei formulări cere ca momentul magnetic al ato-

mului central pe o anumită subrețea să fie egal cu cel al atomilor din prima sferă de coordinație, pe aceeași subrețea. Aceste relații determină H_A și H_B care în analiza lui Li [32] sînt dirijate fie paralel fie antiparalel la cîmpul extern H . Hamiltonianul ce descrie interacțiunile grupului de atomi este similar cu cel dat de relația (VII. 5.9).

$$\mathcal{H} = -2\mathcal{J} \sum_{i=1}^z S_0 S_i - g\mu_0 \mu_B H S_{0z} - \sum_{i=1}^z \mu_0 \mu_B g H_M S_{iz}, \quad (\text{VIII.3.6})$$

unde S_{iz} reprezintă componenta spinului S_i , după axa z , axă după care acționează și cîmpul extern. H_M poate lua valorile H_A și respectiv H_B .

Deoarece în acest model efectele direcționale sînt neglijate, se poate evalua numai dependența de temperatură a susceptibilității magnetice. Exprimată în puteri ale lui $y = k_B T / \mathcal{J}$, aceasta are forma (rețea cs)

$$\chi = \frac{\mu_0 \mu_B^2 g^2 S(S+1)}{4k_B T} \left\{ 1 + \frac{3}{y} + \frac{6}{y^2} + \frac{2579}{244 y^3} + \frac{10725}{448 y^4} + \dots \right\}. \quad (\text{VIII.3.7})$$

Coeficienții relației (VIII.3.7) diferă doar puțin de valorile obținute prin metoda dezvoltării în serie. La temperaturi foarte înalte, sînt semnificativi numai primii doi termeni ai dezvoltării. Pentru cazul general

$$\chi = \frac{\mu_0 \mu_B^2 g^2 S(S+1)}{4k_B (T \pm \theta')}, \quad (\text{VIII.3.8})$$

unde $\theta' = \frac{z|\mathcal{J}|}{2k_B}$

Valorile $k_B T_N / |\mathcal{J}|$, pentru $S = 1/2$, sînt :

$z=6$	$z=8$
2,01	3,16

Dacă extrapolăm, porțiunea liniară a lui χ^{-1} , funcție de T evidențiată la temperaturi înalte, obținem $\theta' = \theta$. Modelul prezice în cazul ordinei antiferomagnetice valori θ/T_N mai mari ca unitatea :

rețea cs $z=6$	rețea cvc $z=8$
$\theta/T_N=1,7$	1,5

Pentru materiale antiferomagnetice valorile tipice sînt cuprinse între $\theta/T_N = 1,4 \div 5$ [13].

Modelele folosind conceptul de cîmp efectiv, descrise în paragraful VIII.3, deși au un rol însemnat în analiza proprietăților materialelor antiferomagnetice prezintă în general un grad restrîns de utilizare.

Cel mai folosit model este aproximația cîmpului molecular. Acest model permite o descriere rezonabilă a proprietăților magnetice ale mate-

rialelor antiferomagnetice în întreg domeniul de temperatură considerat. Deficiențele metodei sînt aceleași ca cele discutate în paragraful VII.4. Astfel, aproximația cîmpului molecular conduce la temperaturi de tranziție prea ridicate. La temperaturi scăzute, dependența de temperatură a magnetizării spontane, diferă de rezultatele experimentale. În același timp, pentru $T > T_c$, nu ia în considerare ordinea magnetică de rază mică de acțiune.

Metodele Oguchi, cuplaj constant și Bethe-Peierls-Weiss, conduc la preziceri îmbunătățite în domeniul temperaturilor ridicate, comparativ cu ACM, evidențiind direcția în care aproximația cîmpului molecular trebuie îmbunătățită, pentru a da o descriere mai bună a efectelor cooperative. Cel mai apropiat rezultat de metoda dezvoltării în serie (paragraful VIII.4) este dat de metoda BPW.

Spre deosebire de aproximația cîmpului molecular, celelalte metode prezic pentru aceleași S și S , valori $k_B T_N / |J| > k_B T_c / |J|$. Aceasta rezultă din faptul că hamiltonianul Heisenberg nu este simetric cînd înlocuim J prin $-J$. Deci, pentru aceeași valoare a lui J , starea antiferomagnetică are energie mai joasă și deci ne așteptăm ca T_N să fie mai ridicată ca temperatura Curie T_c . Modelele mixte evidențiază diferențe mici, de ordinul procentelor, între T_N și T_c , deoarece cea mai mare parte din interacțiunile magnetice ce determină T_N rezultînd prin considerarea cîmpului efectiv.

În domeniul temperaturilor joase, modelele folosind conceptul de cîmp efectiv prezic o dependență de temperatură a magnetizării, diferită de cea observată experimental.

O problemă importantă privind comportarea antiferomagnetică (feromagnetică) descrisă de aceste modele este legată de criteriile structurale ce sînt necesare pentru a apare o ordine magnetică. Aceste criterii, în principiu, sînt legate de numărul de vecini, aflați în prima sferă de coordinație. O discuție interesantă privind această problemă este dată de Smart [24].

VIII.4. Metoda dezvoltării în serie

În paragraful VII.7 am discutat modul de determinare a temperaturii critice T_c cît și a dependenței de temperatură a susceptivității magnetice în cazul unui material feromagnetic, folosind metoda dezvoltării în serie. Vom extinde, în cele ce urmează, analiza la materiale antiferomagnetice [33].

Hamiltonianul sistemului poate fi scris

$$\mathcal{H} = 2|J| \sum_{l,m} S_l S_m - g\mu_0 \mu_B H \left(\sum_l S_l - \sum_m S_m \right), \quad (\text{VIII.4.1})$$

unde l și m reprezintă indicii celor două subrețele care se întrepătrund. Susceptivitatea magnetică reflectă efectul unei perturbații mici H , care se schimbă în semn, în pozițiile alternative, ale rețelei, asupra hamiltonianului de schimb. Similar cu analiza făcută în paragraful VII.7, se poate arăta că dependența de temperatură a susceptivității magnetice este

dată de

$$\bar{\chi}y = \frac{1}{3} S(S+1) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a_n}{y^n}, \quad (\text{VIII.4.2})$$

unde $y = \frac{k_B T}{|\mathcal{J}|}$ iar $\bar{\chi} = \frac{\mathcal{J} \chi}{N \mu_0 \mu_B^2 g^2}$.

Pentru determinarea temperaturii critice T_N putem folosi cele două metode prezentate în paragraful VII.7, admitînd cunoscuți coeficienții din dezvoltarea în serie (VIII.4.2). Cel mai obișnuit procedeu constă în inversarea relației (VIII.4.2). Avem astfel:

$$\frac{1}{\bar{\chi}y} = \frac{3}{S(S+1)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{b_n}{y^{-n}}. \quad (\text{VIII.4.3})$$

A n -a aproximație a lui T_N este dată de cea mai mare rădăcină pozitivă (în y) a ecuației

$$1 + \frac{b_1}{y^{-1}} + \dots + \frac{b_n}{y^{-n}} = 0. \quad (\text{VIII.4.4})$$

A doua metodă se bazează pe estimarea razei de convergență a lui (VIII.4.2), a_n/a_{n-1} . Acest raport ne conduce la aproximația a n -a a lui T_N . Metoda poate fi folosită numai dacă toți coeficienții lui y^n sînt pozitivi.

Valorile T_N determinate din $1/\bar{\chi}y$ în cazul cînd considerăm primii 6 termeni ai dezvoltării (VIII.4.3) pentru $S=1/2$ (în unități $k_B T_N/|\mathcal{J}|$) sînt [33]

$$\begin{array}{ll} z = 6 \text{ (rețea cs)} & z = 8 \text{ (rețea cve)} \\ 1,796 & 2,863 \end{array}$$

Ac acestea sînt mai mici ca valorile date de modelele analizate în paragraful VIII.3.

În cazul feromagnetismului, valorile $k_B T_c/|\mathcal{J}|$ sînt mai mari decît cele de mai sus. Valorile pozitive reale $\mathcal{J}/k_B T$ corespund la problema feromagnetică și valorile negative reale $\mathcal{J}/k_B T$ la problema antiferomagnetică. Deoarece dezvoltarea în serie a lui $\chi(y)$ în puteri ale lui $\mathcal{J}/k_B T$ are coeficienții pozitivi, singularitatea lui $\chi(\mathcal{J}/k_B T)$ cea mai apropiată de origine trebuie să fie situată pe axa reală pozitivă; astfel seriile pentru $\chi(\mathcal{J}/k_B T)$ nu mai converg pe axa negativă reală pentru o valoare numerică mai mică a lui $\mathcal{J}/k_B T$. Singularitatea pe axă reală pozitivă corespunde lui $k_B T_c/|\mathcal{J}|$. Deci $k_B T_N/|\mathcal{J}| \leq k_B T_c/|\mathcal{J}|$ [34]. Acest argument este valabil numai dacă dezvoltarea în serie pentru $\chi(\mathcal{J}/k_B T)$ în mod necesar se întrerupe la $-\mathcal{J}/k_B T_N$.

Reținînd primii termeni din dezvoltare, pentru $S=1/2$, se evidențiază, următoarea formă a dependenței de temperatură a susceptivității magnetice, pentru rețelele cubice simple:

$$\bar{\chi} = \frac{3}{y} \left(1 + \frac{3}{y} + \frac{7}{y^2} + \frac{15}{y^3} + \dots \right). \quad (\text{VIII.4.5})$$

Tabele cu coeficienți a_n pentru rețele cs și respectiv cvc sînt prezentate de Rushbrooke și Wood [33], ca și aproximațiile succesive pentru $n = 1 \dots 6$ ale lui $T_N k_B / |J|$ corespunzînd la valori $S = (1/2 \div 3)$.

VIII.5. Soluții ale hamiltonianului Heisenberg la temperaturi joase: unde de spin

Studiul undelor de spin în materiale antiferomagnetice se dezvoltă începînd cu anul 1931 cînd Bethe [35] prezintă o soluție generală pentru starea fundamentală a unui antiferomagnet uni-dimensional. Ulterior, Hulthen [36] a rezolvat problema în mod explicit, corectînd unele erori ale lui Bethe. Analiza semiclassicală a undelor de spin [37] a fost aplicată la antiferomagnetism de Hulthen [4]. Anderson [23] a prezentat o teorie cuantică aproximativă a antiferomagneților la temperaturi apropiate de 0K. Aceasta a fost extinsă de Kubo [30] pentru temperaturi finite. Analizele de mai sus neglijează însă interacțiile între undele de spin. Efectul acestor interacții poate fi luat în considerare ca în cazul feromagneților, prin termenii de ordin mai înalt ai operatorilor deviațiilor de spin.

În cele ce urmează, vom discuta unele probleme de bază în analiza undelor de spin în materiale antiferomagnetice. Pentru date complementare, recomandăm consultarea unor lucrări de sinteză [12, 38–40].

În considerarea spectrului energetic și al excitațiilor elementare ale sistemelor antiferomagnetice, problema este mai complicată decît în cazul feromagnetismului. Pentru un feromagnet starea fundamentală corespunde la o aliniere paralelă a tuturor spinilor (vom considera $L = 0$ și deci $J = S$) la direcția de acțiune a cîmpului magnetic extern H . Pentru un antiferomagnet, admițînd un hamiltonian de schimb izotrop $\mathcal{H} = 2J \sum S_i S_m$, starea fundamentală este degenerată deoarece direcția comună a momentelor magnetice, antiparalele, ale celor două subrețele este arbitrară. Această degenerare nu poate fi înlăturată de către cîmpul magnetic extern H . Pentru H nu prea mare, spinii se vor aranja în mod antiferomagnetic într-un plan perpendicular la cîmpul extern, iar direcția spinilor în acest plan va fi arbitrară. Într-un cristal antiferomagnetic real, această degenerare este înlăturată prin considerarea anizotropiei.

Cel mai simplu model al unui antiferomagnet tridimensional constă din două subrețele, care se întrepătrund, formînd o rețea cvc. Vecinii din prima sferă de coordinație aparțin celeilalte subrețele. Interacția de schimb apare numai între vecinii în ordinul unu. La 0 K spinii subrețelei A vor fi dirijați după direcția $(+z)$, în timp ce ai subrețelei B , după direcția $(-z)$. Cîmpul de anizotropie H_A , pentru subrețeaua A este dirijat după axa $(+z)$ în timp ce pentru subrețeaua B în direcția $(-z)$. Experimental, s-a evidențiat că acest aranjament al spinilor subrețelilor reprezintă o situație apropiată de cea reală. Hamiltonianul sistemului are deci forma

$$\mathcal{H} = 2J \sum_{l,m} S_l S_m - g^{\mu_0 \mu_B} H \sum_{l,m} S_{lz} - g^{\mu_0 \mu_B} H_{Aa} \sum_l S_{lz} - g^{\mu_0 \mu_B} H_{Ba} \sum_m S_{mz}, \quad (\text{VIII.5.1})$$

unde indicele l arată că spinul aparține subrețelei A , în timp ce indicele m implică apartenența la subrețeaua B .

În cazul unui câmp de anizotropie, infinit, termenul de cuplaj din relația (VIII.5.1) poate fi neglijat și în starea fundamentală toți spinii subrețelei A sînt dirijați după direcția $(+z)$ iar ai subrețelei B , după direcția $(-z)$. Pentru o valoare finită H_a , starea fundamentală a lui (VIII.5.1) depinde puțin de H_a , în măsura în care $g\mu_0\mu_B H_a$ nu e mai mic ca $\mathcal{J}$. Starea fundamentală a hamiltonianului izotrop $\mathcal{H} = 2\mathcal{J} \sum \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_m$ nu este cunoscută: această stare este nefizică.

Vom defini starea fundamentală a unui antiferomagnet avînd două subrețele, ca starea limită a lui (VIII.5.1) pentru H_a mic. Această stare nu diferă mult de starea complet ordonată cînd $H_a \rightarrow \infty$ și constituie punctul de plecare în dezvoltarea modelului undei de spin. Undele de spin în antiferomagnet descriu deviații mici ale sistemului de spini de la această stare, complet ordonată, deviații ce apar deoarece H_a are o valoare finită, sau din aplicarea unor mici perturbații (cîmpul extern mic H sau energia termică).

În starea complet ordonată toți spinii subrețelei A sînt orientați după axa $(+z)$ și toți spinii subrețelei B după direcția $(-z)$, adică $S_{iz} = S$ și $S_{mz} = -S$. Dacă $S_{iz} \neq S$ sau $S_{mz} \neq -S$, vom spune că apare o deviație de spin pe atomul l și respectiv m . Starea fundamentală a unui antiferomagnet este definită ca starea în care sînt prezente numai cîteva deviații de spin. Pentru o rețea cubică simplă, în medie 93% din atomi, nu prezintă deviații de spin. Această stare poate fi deci tratată ca o bună aproximație prin modelul undelor de spin. În general aceasta nu este stabilă față de perturbații mici, și dacă dorim să studiem efectul cîmpului extern H sau al energiei termice asupra stării sistemului de spin este necesar a avea o anizotropie finită.

În spiritul discuției din paragraful VII.6 vom analiza teoria semiclassicală cit și modelul cuantic al undei de spin, în scopul de a obține dependența de temperatură a magnetizării subrețelor cit și a căldurii specifice. Vom exemplifica calculele pentru un caz fizic real, cel al oxidului de mangan.

VIII.5.1. Modelul semiclassical al undelor de spini

Plecînd de la hamiltonianul (VIII.5.1) ecuații de mișcare a spinilor celor două subrețele sînt:

$$\hbar \frac{d\mathbf{S}_l}{dt} = \mathcal{J} \sum_i \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_m + g\mu_0\mu_B \mathbf{S}_l (\mathbf{H} + \mathbf{H}_{Aa}), \quad (\text{VIII.5.2})$$

$$\hbar \frac{d\mathbf{S}_m}{dt} = \mathcal{J} \sum_m \mathbf{S}_m \times \mathbf{S}_l + g\mu_0\mu_B \mathbf{S}_m (\mathbf{H} + \mathbf{H}_{Ba}).$$

Deoarece în imaginea clasică a undei de spin, vectorii $\mathbf{S}_l$ și respectiv $\mathbf{S}_m$ nu sînt mult diferiți de $\mathbf{S}_A$ și $\mathbf{S}_B$, avem:

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_l &= \mathbf{S}_A + \delta\mathbf{S}_l, \\ \mathbf{S}_m &= \mathbf{S}_B + \delta\mathbf{S}_m. \end{aligned} \quad (\text{VIII.5.3})$$

Introducînd expresiile (VIII.5.3) în (VIII.5.2) și reținînd termenii în ordinul unu în δS_i și δS_m avem :

$$\hbar \frac{d\delta S_i}{dt} = \mathcal{J} S_A \times \sum_m \delta S_m - \mathcal{J} z S_m \times \delta S_i + g\mu_0\mu_B \delta S_i \times (\mathbf{H} + \mathbf{H}_{Aa}), \quad (\text{VIII.5.4})$$

$$\hbar \frac{d\delta S_m}{dt} = \mathcal{J} S_B \times \sum_i \delta S_i - \mathcal{J} z S_i \times \delta S_m + g\mu_0\mu_B \delta S_m \times (\mathbf{H} + \mathbf{H}_{Ba}),$$

unde z , numărul de atomi A înconjurînd un atom B este egal cu numărul de vecini B ai unui atom A .

Vom căuta pentru $\delta S_i(t)$ și $\delta S_m(t)$ soluții de forma :

$$\delta S_i(t) = \delta S_A \exp(-i\omega t + i\mathbf{k}\mathbf{r}_i), \quad (\text{VIII.5.5})$$

$$\delta S_m(t) = \delta S_B \exp(-i\omega t + i\mathbf{k}\mathbf{r}_m),$$

unde $\mathbf{r}_i$, $\mathbf{r}_m$ reprezintă vectorii ce leagă un punct al subrețelei A și respectiv B de vecinii lor.

Ecuatiile de mișcare (VIII.5.4) evidențiază că δS_A și δS_B sînt perpendiculare la S_A și S_B . Vom avea un sistem care se rotește în jurul axei Oz , vectorii ce se rotesc fiind δS_A și δS_B . Ecuatiile pentru δS_A și δS_B , rezultate din relațiile (VIII.5.4) și (VIII.5.5) sînt :

$$-\hbar\omega\delta S_A = -[\mathcal{J}zS_B + g\mu_0\mu_B(H + H_{Aa})]\delta S_A + \mathcal{J}zS_A\delta S_B \sum_m \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_{im}), \quad (\text{VIII.5.6})$$

$$-\hbar\omega\delta S_B = -[\mathcal{J}zS_A + g\mu_0\mu_B(H + H_{Ba})]\delta S_B + \mathcal{J}zS_B\delta S_A \sum_m \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_{im}).$$

Soluțiile ecuațiilor (VIII.5.6) se obțin din rezolvarea sistemului

$$\begin{aligned} &(\hbar\omega)^2 - [\mathcal{J}z(S_A + S_B) + g\mu_0\mu_B(2H + H_{Aa} + H_{Ba})] \hbar\omega + \\ &+ (\mathcal{J}z)^2 S_A S_B [1 - \gamma_k^2] + g\mu_0\mu_B H \mathcal{J}z(S_A + S_B) + 2g\mu_0\mu_B \mathcal{J}z(S_A H_{Aa} + \\ &+ S_B H_{Ba}) + \mu_0 g^2 \mu_B^2 (H + H_{Aa})(H + H_{Ba}) = 0. \end{aligned} \quad (\text{VIII.5.7})$$

Am notat (vezi paragraful VII.6)

$$\gamma_k = \frac{1}{z} \sum_m \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_{im}). \quad (\text{VIII.5.8})$$

Ținînd seama că subrețelele A și B sînt echivalente avem $S_A = -S_B$, iar $H_{Aa} = -H_{Ba} = H_a$ deci

$$\begin{aligned} &(\hbar\omega)^2 - 2g\mu_0\mu_B H \hbar\omega - (\mathcal{J}z)^2 S_A^2 (1 - \gamma_k^2) - 2g\mu_0\mu_B \mathcal{J}z |S_A H_A + \\ &+ g^2 \mu_0^2 \mu_B^2 (H^2 - H_a^2) = 0. \end{aligned} \quad (\text{VIII.5.9})$$

Notînd cîmpul de schimb, H_e , prin

$$H_e = -\frac{zJS_A}{g\mu_0\mu_B}, \quad (\text{VIII.5.10})$$

relația (VIII.5.9) poate fi scrisă într-o formă condensată

$$(\hbar\omega)^2 - 2g\mu_0\mu_B H \hbar\omega - g^2\mu_0^2\mu_B^2 H_e^2(1 - \gamma_k^2) - 2g^2\mu_0^2\mu_B^2 H_e H_a + g^2\mu_0^2\mu_B^2 (H^2 - H_a^2) = 0. \quad (\text{VIII.5.11})$$

Ecuația (VIII.5.11) poate fi rezolvată ușor. Pentru $H = 0$ avem

$$\hbar\omega = \pm g\mu_0\mu_B \sqrt{H_e^2(1 - \gamma_k^2) + H_a(2H_e + H_a)}. \quad (\text{VIII.5.12})$$

În absența cîmpului de anizotropie ($H_a = 0$)

$$\hbar\omega = \pm g\mu_0\mu_B H_e \sqrt{1 - \gamma_k^2}. \quad (\text{VIII.5.13})$$

Dezvoltînd în serie γ_k , pentru valori k mici, rezultă că $\omega \propto k$. Această lege de dispersie, diferă de cea dedusă în cazul unui feromagnet, unde $\omega \propto k^2$.

Ca urmare a prezenței cîmpului de anizotropie, apare o deplasare de frecvență. Pentru $k = 0$, aceasta este dată de

$$\omega_0 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{H_a(2H_e + H_a)}. \quad (\text{VIII.5.14})$$

Reprezentăm în figură VIII.12 dependența de vectorul de undă a frecvenței ω (curba de dispersie). Variația liniară a lui ω cu k , este dificil de observat experimental, deoarece este prezisă numai pentru un interval restrîns de valori k .

Revenind la relațiile (VIII.5.6) și ținînd seama de expresiile deduse mai sus, putem determina raportul între δS_A și δS_B

$$\frac{\delta S_A}{\delta S_B} = \frac{H_a \pm \sqrt{H_a(2H_e + H_a)}}{H_a \mp \sqrt{H_a(2H_e + H_a)}}. \quad (\text{VIII.5.15})$$

Cele două subrețele se rotesc în opoziție de fază (fig. VIII.13). Momentul magnetic total, este proporțional cu

$$\frac{\delta S_A}{\delta S_B} - 1 = \frac{H_a}{H_e} + \sqrt{\frac{H_a}{H_e} \left(2 + \frac{H_a}{H_e} \right)} \quad (\text{VIII.5.16})$$

unde am dezvoltat în serie relația (VIII.5.15).

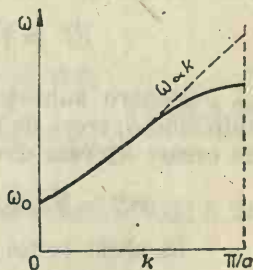


Fig. VIII. 12. — Curba de dispersie a undelor de spin pentru un antiferomagnet.

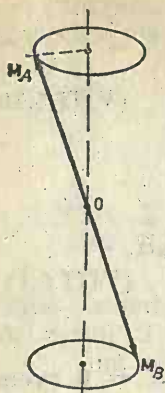


Fig. VIII. 13. — Precesia magnetizării subrețelelor unui antiferomagnet.

Dacă $H_a = 0$, momentele magnetice ale celor două subrețele se dispun perpendicular pe câmpul extern H . Dacă H_a are o valoare finită, diferită de zero, structura antiferomagnetică este stabilă pentru $H < \sqrt{2H_e H_a}$. Pentru $H > \sqrt{2H_e H_a}$, apare o tranziție de la starea antiferomagnetică la cea feromagnetică, comportarea magnetică fiind cunoscută sub numele de metamagnetism.

Efectul câmpului H , în domeniul de stabilitate al structurii antiferomagnetice rezidă în adăugarea la frecvența unei de spin în câmpul nul, ω_0 , a frecvenței de precesie Larmor $\omega_L = g\mu_0\mu_B H/h$. Astfel

$$\omega(H) \rightarrow \omega_0(0) \pm \omega_L(H). \quad (\text{VIII.5.17})$$

VIII.5.2. Teoria cuantică a undelor de spin

În starea complet ordonată avem $S_{iz} = S$ și $S_{mz} = -S$. Pentru a caracteriza diferențele ce apar față de această stare (ca și în cazul feromagnetismului) vom introduce numerele cuantice ale deviațiilor de spin :

$$n_i = S - m_i, \quad \text{pentru subrețeaua A,} \quad (\text{VIII.5.18})$$

$$n_m = S - m_m \quad \text{pentru subrețeaua B.}$$

A crea o deviație de spin, pe un atom al subrețelei A este echivalent cu a trece de la S la $S - 1$ (sau de la m_i la $m_i - 1$). Operatorul de creere a_i^+ este deci asociat cu S_i^- . Reținînd numai primul termen în a_i și a_i^+ , relațiile (VII.6.8) — (VII.6.10) se scriu

$$S_i^+ = \sqrt{2S}a_i; \quad S_i^- = \sqrt{2S}a_i^+; \quad S_{iz} = S - a_i^+ a_i. \quad (\text{VIII.5.19})$$

Pentru subrețeaua B, situația este inversă. Apare o deviație de spin cînd S_z trece de la m_m la $m_m + 1$, deoarece m_m este negativ. Operatorul de creere b_m^+ este deci asociat cu S_m^+ . Astfel :

$$S_m^+ = \sqrt{2S}b_m^+; \quad S_m^- = \sqrt{2S}b_m; \quad S_{mz} = -S + b_m^+ b_m. \quad (\text{VIII.5.20})$$

În acest ordin de aproximație, hamiltonianul (VIII.5.1) se scrie :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = \epsilon_0 + \mathcal{J}S \sum_{i,m} (a_i b_m + a_i^+ b_m^+) + g\mu_0\mu_B (H_e + H_a + H) \sum_i a_i^+ a_i + \\ + g\mu_0\mu_B (H_e + H_a - H) \sum_m b_m^+ b_m. \end{aligned} \quad (\text{VIII.5.21})$$

În relația de mai sus am notat

$$\epsilon_0 = -\frac{1}{2} \mathcal{J} N z S^2 - g\mu_0\mu_B N S H, \quad (\text{VIII.5.22})$$

în câmpul de schimb H_e este dat de expresia (VIII.5.10).

Pentru a ține seama de simetria de translație, vom introduce operatori de creare și anihilare, ce corespund la excitații nelocalizate de tip Bloch. Similar cu relațiile (VII.6.23) avem :

$$a_k = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_l \exp(ikr_l) a_l; a_k^+ = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_l \exp(-ikr_l) a_l^+, \quad (\text{VIII.5.23})$$

$$b_k = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_m \exp(-ikr_m) b_m; b_k^+ = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_m \exp(ikr_m) b_m^+,$$

unde operatorii a_k, a_k^+, b_k, b_k^+ satisfac relațiile de comutare bozonice. Vectorii k pot lua $N/2$ valori distincte. Utilizînd transformările (VIII.5.23), hamiltonianul (VIII.5.21) se scrie

$$\mathcal{H} = \epsilon_0 + 2\mathcal{J}S_z \sum_k \gamma_k (a_k^+ b_k + a_k^+ b_k) + \quad (\text{VIII.5.24})$$

$$+ [g\mu_0\mu_B (H + H_e + H_a) \sum_k a_k^+ a_k + g\mu_0\mu_B (H_e + H_a - H) \sum_k b_k^+ b_k],$$

unde $\gamma_k = z^{-1} \sum_m \exp(ikr_{lm})$, l fiind vecini de ordinul unu cu spinul m .

Pentru a aduce hamiltonianul (VIII.5.24) la o formă diagonală utilizăm transformarea canonică Weyl-Bogoliubov. Pentru aceasta vom introduce operatorii (α_k, α_k^+) și (β_k, β_k^+) ce satisfac relațiile de comutare :

$$[\alpha_k^+, \alpha_{k'}] = \delta_{kk'}; [\beta_k^+, \beta_{k'}] = \delta_{kk'}, \quad (\text{VIII.5.25})$$

Folosim următoarea transformare liniară :

$$a_k = \alpha_k \text{ch} \theta_k + \beta_k^+ \text{sh} \theta_k; a_k^+ = \alpha_k^+ \text{ch} \theta_k + \beta_k \text{sh} \theta_k; \quad (\text{VIII.5.26})$$

$$b_k = \alpha_k^+ \text{sh} \theta_k + \beta_k \text{ch} \theta_k; b_k^+ = \alpha_k \text{sh} \theta_k + \beta_k^+ \text{ch} \theta_k.$$

Prin aranjarea convenabilă a termenilor, hamiltonianul (VIII.5.24) se scrie :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \epsilon_0 + g\mu_0\mu_B H_e \sum_k [\gamma_k (\text{sh}^2 \theta_k + \text{ch}^2 \theta_k) (\alpha_k \beta_k + \alpha_k^+ \beta_k^+) + \\ & + \text{sh} \theta_k \text{ch} \theta_k (\alpha_k \alpha_k^+ + \alpha_k^+ \alpha_k + \beta_k \beta_k^+ + \beta_k^+ \beta_k)] + \\ & + g\mu_0\mu_B (H_e + H_a + H) \sum_k [\text{ch}^2 \theta_k \alpha_k^+ \alpha_k + \text{sh}^2 \theta_k \beta_k^+ \beta_k + \\ & + \text{sh} \theta_k \text{ch} \theta_k (\alpha_k \beta_k + \alpha_k^+ \beta_k^+)] + g\mu_0\mu_B (H_e + H_a - H) [\text{ch}^2 \theta_k \beta_k^+ \beta_k + \\ & + \text{sh}^2 \theta_k \alpha_k^+ \alpha_k + \text{sh} \theta_k \text{ch} \theta_k (\alpha_k \beta_k + \alpha_k^+ \beta_k^+)] \end{aligned} \quad (\text{VIII.5.27})$$

Pentru ca acest hamiltonian să fie diagonal, vom alege $\text{sh } \theta_k$ și $\text{ch } \theta_k$ astfel încît coeficienții termenilor nedijagonalii ($\alpha_k \beta_k + \alpha_k^+ \beta_k^+$) să fie nuli. Deci ($H = 0$): $\gamma_k H_c (\text{sh}^2 \theta_k + \text{ch}^2 \theta_k) + 2(H_e + H_a) \text{sh } \theta_k \text{ch } \theta_k = 0$.

De aici rezultă

$$\text{th } 2\theta_k = \frac{-H_e}{H_e + H_a} \gamma_k = \frac{\omega_e}{\omega_e + \omega_a} \gamma_k, \quad (\text{VIII.5.28})$$

unde

$$\omega_e = \frac{2zS\mathcal{J}}{\hbar} \quad \text{și} \quad \omega_a = \frac{g\mu_0\mu_B H_a}{\hbar}. \quad (\text{VIII.5.29})$$

Hamiltonianul (VIII.5.27), în acest caz are forma:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \epsilon'_0 + g\mu_0\mu_B \sum_k [(H_a + H_e)(\text{sh}^2 \theta_k + \text{ch}^2 \theta_k) + H + \\ & + 2\text{sh } \theta_k \text{ch } \theta_k \gamma_k H_e] \alpha_k^+ \alpha_k + g\mu_0\mu_B \sum_k (H_a + H_e)(\text{sh}^2 \theta_k + \text{ch}^2 \theta_k) - \\ & - H + 2\text{sh } \theta_k \text{ch } \theta_k \gamma_k H_e] \beta_k^+ \beta_k. \end{aligned} \quad (\text{VIII.5.30})$$

Ținînd seama că:

$$2\text{sh } \theta_k \text{ch } \theta_k = - \frac{\gamma_k H_e}{\sqrt{(H_a + H_e)^2 - \gamma_k^2 H_e^2}}, \quad (\text{VIII.5.31})$$

$$\text{sh}^2 \theta_k + \text{ch}^2 \theta_k = \frac{H_a + H_e}{\sqrt{(H_a + H_e)^2 - \gamma_k^2 H_e^2}},$$

și introducînd în relația (VIII.5.30), obținem

$$\mathcal{H} = \epsilon'_0 + \sum_k \hbar \omega_k^+ \alpha_k^+ \alpha_k + \sum_k \hbar \omega_k^- \beta_k^+ \beta_k, \quad (\text{VIII.5.32})$$

$$\hbar \omega_k^+ = g\mu_0\mu_B [\sqrt{(H_a + H_e)^2 - \gamma_k^2 H_e^2} + H], \quad (\text{VIII.5.33})$$

$$\hbar \omega_k^- = g\mu_0\mu_B [\sqrt{(H_a + H_e)^2 - \gamma_k^2 H_e^2} - H].$$

Relațiile (VIII.5.33) sînt similare cu expresia (VIII.5.12), obținută în analiza semiclassicală a undelor de spin. Pentru un antiferomagnet apar două moduri magnonice. α_k^+ , α_k ; β_k^+ , β_k reprezintă operatorii de creere și anihilare bozonici, corespunzători celor două moduri. Cele două moduri sînt degenerate în absența termenului Zeeman.

În aproximația lungimilor de undă mari ($k r_m \ll 1$), și dacă neglijăm energia de anizotropie, relațiile de dispersie (VIII.5.33) sînt simplificate considerabil ținînd seama de dezvoltarea în serie a lui γ_k . Pentru

rețelele cubice caracterizate prin parametrul de rețea a avem

$$\begin{aligned}\omega_k^\pm &= g\mu_0\mu_B H_c / \sqrt{1 - \gamma_k^2} \pm g\mu_0\mu_B H = \\ &= 2(2z)^{1/2} \mathcal{J} S k a \pm g\mu_0\mu_B H.\end{aligned}\quad (\text{VIII.5.34})$$

Am obținut astfel relația lineară de dispersie (VIII.5.13) evidențiată și în analiza semiclassicală.

Deoarece apar două moduri magnonice, mișcările proprii nu pot fi exprimate prin mișcarea unei singure subrețele. Din relațiile (VIII.5.26) ce definesc α_k și β_k se vede că pentru a avea o cuantă de undă de spin, trebuie creată în același timp o deviație de spin la una din subrețele și „absorbită” o deviație de spin a celeilalte. Ca o consecință, fiecare din cele două subrețele rămâne excitată la $T = 0$ K. Să analizăm mai în detaliu această problemă [37, 38]. Vom defini starea fundamentală $|\psi_0\rangle$ în care nu este excitat nici un mod normal. În acest caz :

$$\alpha_k |\psi_0\rangle = 0; \quad \beta_k |\psi_0\rangle = 0. \quad (\text{VIII.5.35})$$

Starea fundamentală a subrețelelor A și B poate fi caracterizată prin numărul mediu al deviației de spin

$$\langle n_i \rangle = \frac{2}{N} \sum_i \langle n_i \rangle_0 = \frac{2}{N} \sum_k \langle \psi_0 | a_k^\dagger a_k | \psi_0 \rangle. \quad (\text{VIII.5.36})$$

Plecînd de la relația de definiție (VIII.5.26), operatorul de anihilare a_k acționînd asupra stării $|\psi_0\rangle$ dă

$$a_k |\psi_0\rangle = \text{sh } \theta_k \beta_k^\dagger |\psi_0\rangle = \text{sh } \theta_k |n_k\rangle = 1. \quad (\text{VIII.5.37})$$

De aici

$$\langle \psi_0 | a_k^\dagger a_k | \psi_0 \rangle = \text{sh}^2 \theta_k$$

și

$$\begin{aligned}\langle \psi_0 | n_i | \psi_0 \rangle = \langle n_i \rangle_0 &= \frac{2}{N} \sum_k \text{sh}^2 \theta_k = \frac{1}{N} \sum_k \left[\sqrt{1 - \frac{\gamma_k^2 \cdot H_c^2}{(H_c + H_a)^2 + \gamma_k^2 \cdot H_c^2}} - \right. \\ &\quad \left. - 1 \right] \equiv T_w.\end{aligned}\quad (\text{VIII.5.38})$$

Printr-un calcul asemănător, se pot obține valorile diferitelor puteri ale lui n_i . Astfel

$$\langle n_i^2 \rangle_0 = \left(\frac{2}{N} \right)^2 \sum_{k, k', k'', k'''} \langle \psi_0 | a_k^\dagger a_k a_{k'}^\dagger a_{k''}^\dagger a_{k'''} | \psi_0 \rangle \delta(k + k''' - k' - k''). \quad (\text{VIII.5.39})$$

Apar doi termeni diferiți de zero :

$$k = k'; \quad k'' = k''';$$

$$k = k''; \quad k' = k'''. \quad (\text{VIII.5.40})$$

Contribuția fiecăruia din acești termeni este T_w^2 , unde T_w este dat de relația (VIII.5.38). Termenul pentru care $k = k' = k'' = k'''$ contribuie prin T_w . Astfel

$$\langle n_i^2 \rangle_0 = 2T_w^2 + T_w. \quad (\text{VIII.5.41})$$

Pentru $\langle n_i^3 \rangle$ se obține [39]

$$\langle n_i^3 \rangle_0 = 5T_w^3 + 6T_w^2 + T_w. \quad (\text{VIII.5.42})$$

Probabilitatea p_q de a găsi numărul de deviații ale spinilor egal cu q este

$$\langle n_i^q \rangle_0 = p_1 + 2^q p_2 + 3^q p_3 + \dots \quad (\text{VIII.5.43})$$

Limitându-ne la $q = 3$ obținem următorul set de ecuații :

$$p_0 + p_1 + p_2 + p_3 = 1,$$

$$p_1 + 2p_2 + 3p_3 = T_w,$$

$$p_1 + 4p_2 + 9p_3 = T_w + 2T_w^2, \quad (\text{VIII.5.44})$$

$$p_1 + 8p_2 + 27p_3 = T_w + 6T_w^2 + 5T_w^3.$$

Aceste ecuații pot fi rezolvate prin aproximații succesive considerind T_w ca o cantitate mică. În ordinul 3 în T_w se obține :

$$p_0 = 1 - T_w + T_w^2 - 5/6 T_w^3$$

$$p_1 = T_w - 2T_w^2 + 5/2 T_w^3,$$

$$p_2 = T_w^2 - 5/2 T_w^3,$$

$$p_3 = 5/6 T_w^3. \quad (\text{VIII.5.45})$$

Din relația (VIII.5.38) vedem că dacă $H_a \rightarrow \infty$ vom avea $T_w \rightarrow 0$ și deci $p_0 = 1$; $p_1 = p_2 = \dots = 0$; pentru anizotropie foarte mare starea fundamentală se apropie de starea complet ordonată. Pentru $H_a \rightarrow 0$, T_w tinde spre o valoare finită care poate fi exprimată [23] în funcție de o integrală $\mathcal{J}_D$ ce depinde de dimensionalitatea sistemului. Pentru o rețea cubică simplă avem [39] :

$$p_0 = 0,93; \quad p_1 = 0,06; \quad p_2 = 0,01. \quad (\text{VIII.5.46})$$

Starea fundamentală pentru $H_a \rightarrow 0$ nu diferă prea mult de starea complet ordonată, acest rezultat putînd justifica ulterior modelul undei de spin pentru sistemele antiferomagnetice.

Valorile p_n date de (VIII.5.46) nu depind de spin. Astfel în limita clasică ($S \rightarrow \infty$) spinii sînt complet aliniați, chiar în absența anizotropiei. În acest caz, starea cu cea mai joasă energie, este starea complet ordonată. În cazul unei valori finite S , energia stării fundamentale poate fi calculată din relația (VIII.5.32).

Teoria cuantică a undei de spin confirmă rezultatele obținute în model semiclasic. Experiențele de difracție de neutroni [41] evidențiază pe de altă parte, că modelul considerat în analiză are semnificația fizică.

VIII.5.3. Căldura specifică la volum constant și magnetizarea unei subrețele

Cînd cîmpul extern H este nul iar cîmpul de anizotropie este neglijabil comparativ cu cîmpul de schimb, cele două moduri magnonice sînt degenerate (relația VIII.5.33)). În acest caz, pentru structuri cubice avem ($H_a = 0$),

$$\hbar \omega_k = 2S\mathcal{J}ka(2z)^{1/2}. \quad (\text{VIII.5.47})$$

Energia internă a sistemului de magnoni în echilibru termic la temperatura T (neglijînd energia punctului de zero) este dată de

$$U_A = 2\Sigma \hbar \omega_k \langle n_k \rangle_T = 2 \sum_k \frac{\hbar \omega_k}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_k}{k_B T}\right) - 1}, \quad (\text{VIII.5.48})$$

unde am folosit relația (VII. 6.36) și am ținut seama de dubla degenerare. Efectuînd trecerea de la sumă la integrală cu ajutorul relației

$$\sum_k = \frac{Na^3}{8\pi^3} \iiint d^3k \text{ avem [42]}$$

$$U_A = 2 \frac{Na^3}{8\pi^3} 4\pi \int_0^{k_{\max}} \frac{\hbar \omega_k k^2 dk}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_k}{k_B T}\right) - 1}. \quad (\text{VIII.5.49})$$

Să introducem variabila $x = \frac{\hbar \omega_k}{k_B T}$. Pentru temperaturi mici comparativ cu temperatura Néel, limita superioară din (VIII. 5.49) poate fi luată infinită. Astfel

$$U_A = \frac{2N(k_B T)^4}{2\pi^2 [2\mathcal{J}S(2z)^{1/2}]^3} \int_0^\infty x^3 [\exp(-x) + \exp(-2x) + \dots] dx. \quad (\text{VIII.5.50})$$

Căldura specifică este

$$C_v = \frac{\partial U_A}{\partial T} = \frac{N4! k_B}{2\pi^2} \left[\frac{k_B T}{2\mathcal{J}S(2z)^{1/2}} \right]^3 \zeta(4), \quad (\text{VIII.5.51})$$

unde $\zeta(4) = \pi^4/90$. În cazul rețelei cubice simple se obține [43]

$$C_v = 13,7 k_B \left(\frac{k_B T}{12 \mathcal{E}} \right)^3. \quad (\text{VIII.5.52})$$

Modelul prezice o contribuție magnonică la căldura specifică proporțională cu T^3 , similar cu căldura specifică a fononilor Debye. Rezultatele experimentale confirmă această comportare.

Folosind transformarea canonică (VIII.5.26) magnetizarea subrețelei este

$$\begin{aligned} M_i(T) &= g\mu_B \Sigma (S - \langle a_i^+ a_i \rangle) = \\ &= g\mu_B [NS - \sum_k \text{sh}^2 \theta_k - \sum_k \langle \alpha_k^+ \alpha_k \rangle \text{ch} 2\theta_k]. \end{aligned} \quad (\text{VIII.5.53})$$

Termenul al doilea din relația (VIII.5.53) dă contribuția punctului de zero și deviația de spin a subrețelei. Termenul al treilea descrie dependența de temperatură a magnetizării. Dacă H_x și H sînt nule, contribuția punctului de zero la magnetizarea ΔM_0 este

$$\Delta M_0 = g\mu_B \sum_k \text{sh}^2 \theta_k = \sum_k \frac{1}{2} g\mu_B [(1 - \gamma_k^2)^{-1/2} - 1]. \quad (\text{VIII.5.54})$$

Pentru o rețea cubică simplă aceasta are valoarea $0,078 g\mu_B N$.

Dependența de temperatură a magnetizării, dată de termenul al treilea, poate fi explicitată [42]

$$\Delta M(T) = g\mu_B \sum_k \left(\frac{1}{\exp \left(\frac{\hbar \omega_k}{k_B T} \right) - 1} \right) (1 - \gamma_k^2)^{-1/2}. \quad (\text{VIII.5.55})$$

În regiunea de temperaturi scăzute, deci în aproximația undelor de spin de lungimi de undă mari avem

$$\Delta M(T) = Ng\mu_B \frac{T^2}{(48\pi^2 \mathcal{E}/k_B)^2} \zeta(2), \quad (\text{VIII.5.56})$$

unde $\zeta(2) = \pi^2/6$.

Relația evidențiază că magnetizarea spontană, la temperaturi joase, urmează o lege în T^2 .

Spectrul undelor de spin este studiat de obicei prin tehnica împrăștierii inelastice de neutroni. Un grup de sisteme mult studiate sînt antiferomagneți avînd structura cfc, ca MnO [44, 45–48], NiO [49] sau CoO [50]. Oxidul de mangan prezintă o structură cristalină de tip NaCl. Ioni de Mn^{2+} fiind în stare $\bar{S}$, nu dau contribuții orbitale la momentul magnetic. Valoarea spinului $S = 5/2$. Un ion magnetic în faza antiferomagnetică a MnO, are 12 vecini în ordinul unu din care 6 cu spini paraleli și 6 cu spini antiparaleli cu o direcție dată. Sub T_N apare o ușoară distorsiune romboedrică a rețelei (paragraful IV.5.4), astfel că distanțele între vecinii în ordinul unu diferă după cum aceștia au spinul paralel sau anti-

paralel la cel al ionului considerat. Ca urmare, interacțiunile de schimb între acești ioni vor fi ușor diferite și le vom nota prin $\mathcal{J}_1^-$ și $\mathcal{J}_1^+$. Considerînd efectul superschimbului (vezi paragraful VIII.8) între ionii Mn^{2+} prin intermediul ionilor de oxigen, vom introduce în hamiltonian un termen caracterizînd interacția de schimb $\mathcal{J}_2$. În plus va trebui să introducem un termen ce ia în considerare anizotropia sistemului.

Hamiltonianul sistemului MnO se poate scrie

$$\mathcal{H} = \sum_{\substack{\text{vecini} \\ \text{ord. 1 paralel}}} \mathcal{J}_1^- S_i S_m + \sum_{\substack{\text{vecini} \\ \text{ord. 1 antiparalel}}} \mathcal{J}_1^+ S_i S_m + \sum_{\substack{\text{vecini} \\ \text{ord. 2}}} \mathcal{J}_2 S_i S_m + \sum_i D_i (S_{iz})^2. \quad (\text{VIII.5.57})$$

Vom diagonaliza hamiltonianul în formalismul propus de Lines [51]. Notînd

$$\begin{aligned} A_k &= 2S[\mathcal{J}_1^-(\gamma_k - \gamma_0) + \gamma_0' \mathcal{J}_1^+ + \gamma_0'' \mathcal{J}_2], \\ B_k &= 2S(\mathcal{J}_1^+ \gamma_k' + \mathcal{J}_2 \gamma_k''), \end{aligned} \quad (\text{VIII.5.58})$$

se obține un sistem de ecuații ale cărui soluții nebanale sînt date de :

$$\begin{aligned} \hbar\omega(\mathbf{k}) &= \pm [(A_k + B_k)(A_k - B_k + 2DS)]^{1/2}, \\ \hbar\omega(\mathbf{k}) &= \pm [(A_k + B_k + 2DS)(A_k - B_k)]^{1/2}. \end{aligned} \quad (\text{VIII.5.59})$$

Rezolvînd sistemul pentru fiecare valoare proprie se pot obține 4 seturi (x_1, x_2, x_3, x_4) și ca urmare matricea $T = (t_{j\mathbf{k}})$ deci $a_{j\mathbf{k}} = \sum_j t_{j\mathbf{k}} \alpha_{j\mathbf{k}}$.

TABELUL VIII. 1

Valorile parametrilor $\mathcal{J}_1^+$, $\mathcal{J}_1^-$, $\mathcal{J}_2$ și D_1 obținuți din analiza curbilor de dispersie meV ($\times 1,6 \cdot 10^{-23}$ Joule)

MnO	Pepy [44]	[47]	[46]
$-\mathcal{J}_1^+$	0,424 $\pm 0,021$	0,466 $\pm 0,009$	0,440 $\pm 0,015$
$-\mathcal{J}_1^-$	0,321 $\pm 0,015$	0,361 $\pm 0,005$	0,340 $\pm 0,015$
$-\mathcal{J}_2$	0,446 $\pm 0,012$	0,438 $\pm 0,003$	0,445 $\pm 0,020$
D_1	0,059 $\pm 0,006$	0,043 ± 0	0,043 $\pm 0,002$

Unii autori [44, 46] au considerat în hamiltonian un termen de anizotropie $\sum D_2 (S_{iz})^2$; valoarea D_2 este mai mică de 0,005 și deci neglijabilă.

Folosind valorile din tabelul VIII.1 se evidențiază un bun acord între curbele de dispersie calculate și datele experimentale (fig. VIII. 14). Undele de spin sînt observate pentru valori ale energiei de ordinul 10^{-22} Joule (meV), valoarea maximă corespunde la limita zonei, în direcția [111].

Pentru valori q mici, observăm două ramuri, una mergînd spre zero cu k , cealaltă ne va da constanta de anizotropie. În direcția $[001]$ curba de dispersie scade cînd q crește spre valoarea $2\pi/a$ ($q > 0,4 k_F$). Valorile energiei în această regiune pot da indicații cu privire la diferențele în mărirea integralelor de schimb între spinii vecini în ordinul unu, ca urmare a distorsiunii rețelei cristaline.

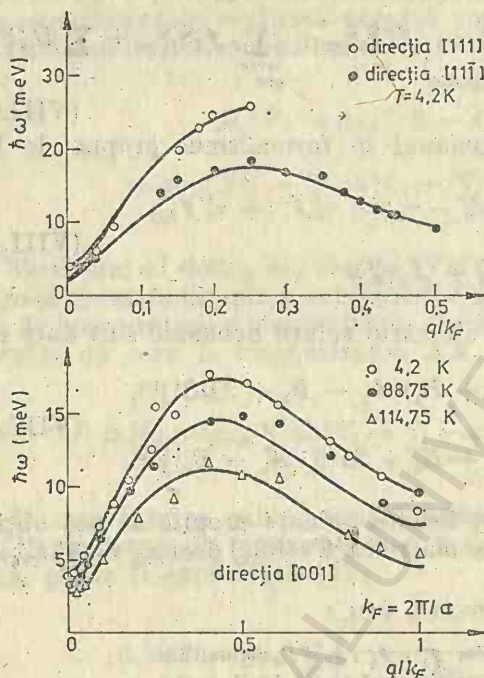


Fig. VIII. 14. — Curbe de dispersie calculate și date experimentale pentru MnO ($1 \text{ meV} = 1,6 \cdot 10^{-22} \text{ J}$).

VIII.6. Rezolvarea hamiltonianului Heisenberg folosind metoda funcțiilor Green

Metoda funcțiilor Green poate fi folosită cu succes în analiza comportării materialelor antiferomagnetice plecînd de la hamiltonianul (VIII.2.1). Această aproximație conduce la rezultate similare cu modelul undelor de spin, la temperaturi joase. În același timp se obțin valori corecte pentru temperaturile critice cît și pentru dependența de temperatură a susceptibilității magnetice.

Ca și la feromagneți, s-au încercat mai multe metode de decuplare a lanțului funcțiilor Green. Lines [51, 52] și Tahir-Kheli și colab. [18] folosesc aproximația fazelor aleatoare. Formalismul utilizat este cel al funcțiilor Green bitemporale, cu aproximația de decuplare propusă de Tyablikov [53]. O altă metodă de decuplare, frecvent folosită, este metoda Callen [54, 55] modificată (relația (VII.8.23)), metodă care pare să conducă la rezultate ce sînt în concordanță cu datele experimentale.

Proprietățile fizice ale unui antiferomagnet se pot obține printr-un calcul asemănător cu cel prezentat la feromagneți. Vom introduce funcția

Green bitemporală $G_{jt}(t-t')$ definită în relația (VII.8.1) a cărei transformată Fourier satisface în raport cu hamiltonianul Heisenberg ecuația de mișcare (VII.8.2). Folosind metoda de decuplare Callen, ecuația de mișcare ia forma (VII.8.7).

Antiferomagnetul nu este complet invariant la translații (vezi paragraful IV.3.2). Pentru a putea rezolva ecuația (VII.8.7), trecînd în spațiul impulsului, este necesar a împărți rețeaua în două subrețele magnetice echivalente. Prin această împărțire se urmărește obținerea de subrețele invariante la translații. Folosind acest artificiu, avem nevoie de două funcții Green : $G_{ss}(i, j, \epsilon)$ sau $G_{jj}(i, j, \epsilon)$. Indicii i, j din paranteză reprezintă vectorii de poziție a doi spini de pe aceeași subrețea și funcția $G_{aa}(i, j, \epsilon)$ pentru spinii de pe rețele diferite. Funcțiile G_{ss} și G_{jj} corespund spinilor sus și respectiv jos.

Desigur că artificii de mai sus, nu poate fi folosit la structurile antiferomagnetice mai complicate, ca de exemplu cve tip II și cve tip III, unde este necesară împărțirea în patru subrețele (și deci 4 funcții Green). Calculele, în aceste situații, nu prezintă dificultăți fiind însă mai laborioase.

Să definim transformata Fourier parțială a funcției de corelație. Pentru un feromagnet această transformată Fourier este chiar funcția de distribuție bozonică (VII.8.11). În cazul nostru

$$f_s(k) = \frac{1}{2|\langle S_z \rangle|} \sum_j^s \exp [i(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_0) \mathbf{k}] \langle S_j^- S_0^+ \rangle, \quad (\text{VIII.6.1})$$

unde indicele s , de la sumă, se referă la faptul că sumarea se face după toți spinii vecini pe aceeași subrețea. În mod similar se definește $f_a(k)$, suma, de data aceasta făcîndu-se după vecinii din cealaltă subrețea.

Transformatele Fourier parțiale ale integralelor de schimb sînt :

$$\mathcal{I}_{sr}(k) = \mathcal{I}_r \sum_{s_r}^s \exp (i k s_r); \quad \mathcal{I}_{dr} = \mathcal{I}_d \sum_{s_r}^s \exp (i k s_r), \quad (\text{VIII.6.2})$$

unde s_r sînt vectorii care leagă poziția centrală cu spinii vecini de ordinul r .

Vom defini

$$\varphi_{sr} = \frac{1}{N \mathcal{I}_{sr}(0)} \sum_k \mathcal{I}_{sr}(k) f_s(k). \quad (\text{VIII.6.3})$$

Funcția φ_{sr} este echivalentă cu funcția $\mathcal{F}$ definită în cazul feromagnetismului prin relația (VII.8.15). În mod analog se definește și φ_{dr} . Transformata Fourier efectivă a integralei de schimb este :

$$\tilde{\mathcal{I}}_s(k) = \sum_r \mathcal{I}_{sr}(k) (1 + 2\alpha \varphi_{sr}), \quad (\text{VIII.6.4})$$

$$\tilde{\mathcal{I}}_d(k) = \sum_r \mathcal{I}_{dr}(k) (1 - 2\alpha \varphi_{dr}).$$

Ecuatia de mișcare (VII.8.7), descompusă pentru cele două funcții Green definite mai sus, este :

$$\epsilon G_{ss}(\mathbf{k}, \epsilon) = 2|\langle S_z \rangle| + [\mu_B B + 2|\langle S_z \rangle| \tilde{W}(\mathbf{k})] G_{ss}(\mathbf{k}, \epsilon) - 2|\langle S_z \rangle| \tilde{\mathcal{J}}_d(\mathbf{k}) G_{da}(\mathbf{k}, \epsilon), \quad (\text{VIII.6.5})$$

$$\epsilon G_{da}(\mathbf{k}, \epsilon) = -[\mu_B B + 2|\langle S_z \rangle| \tilde{W}(\mathbf{k})] G_{da}(\mathbf{k}, \epsilon) + 2|\langle S_z \rangle| \tilde{\mathcal{J}}_d(\mathbf{k}) G_{ss}(\mathbf{k}, \epsilon), \quad (\text{VIII.6.6})$$

unde

$$\tilde{W}(\mathbf{k}) = \tilde{\mathcal{J}}_s(0) - \tilde{\mathcal{J}}_s(\mathbf{k}) - \tilde{\mathcal{J}}_d(0). \quad (\text{VIII.6.7})$$

Eliminind una din cele două funcții Green din ecuațiile de mișcare, se obține :

$$G_{ss}(\mathbf{k}, \epsilon) = 2|\langle S_z \rangle| \left[\epsilon - (\mu_B B + 2|\langle S_z \rangle| \tilde{W}(\mathbf{k})) + \frac{4|\langle S_z \rangle|^2 \tilde{\mathcal{J}}_d^2(\mathbf{k})}{\epsilon + \mu_B B + 2|\langle S_z \rangle| \tilde{W}(\mathbf{k})} \right]^{-1}. \quad (\text{VIII.6.8})$$

Polii funcției Green dau energiile de excitare ale sistemului. În lipsa cîmpului extern, spectrul este dublu degenerat. Cele două moduri, de vector de undă $\mathbf{k}$, au energia

$$\epsilon^2(\mathbf{k}) = [2|\langle S_z \rangle| \tilde{W}(\mathbf{k})]^2 - [2|\langle S_z \rangle| \tilde{\mathcal{J}}_d(\mathbf{k})]^2. \quad (\text{VIII.6.9})$$

Vom scrie funcțiile Green sub forma

$$G_{ss}(\mathbf{k}, \epsilon) = \langle S_z \rangle \left\{ \left[1 + \frac{2\langle S_z \rangle \tilde{W}}{\epsilon(\mathbf{k})} \right] \frac{1}{\epsilon - \epsilon(\mathbf{k})} + \left[1 - \frac{2\langle S_z \rangle \tilde{W}}{\epsilon(\mathbf{k})} \right] \frac{1}{\epsilon + \epsilon(\mathbf{k})} \right\} \quad (\text{VIII.6.10})$$

și în mod asemănător $G_{da}(\mathbf{k}, \epsilon)$.

Folosind pentru funcția de corelație expresia

$$f_s(\mathbf{k}) = \lim_{\delta \rightarrow 0} i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G_{ss}(\mathbf{k}, \epsilon + i\delta) - G_{ss}(\mathbf{k}, \epsilon - i\delta)}{\exp(\epsilon/k_B T) - 1} d\epsilon. \quad (\text{VIII.6.11})$$

Se obține :

$$f_{sr} = \frac{1}{2N \mathcal{J}_{sr}(0)} \sum_{\mathbf{k}} \mathcal{J}_{sr}(\mathbf{k}) \left[\frac{2\langle S_z \rangle \tilde{W}(\mathbf{k})}{\epsilon(\mathbf{k})} \operatorname{cth} \frac{\epsilon(\mathbf{k})}{2k_B T} - 1 \right], \quad (\text{VIII.6.12})$$

$$f_{ar} = \frac{1}{2N \mathcal{J}_{ar}(0)} \sum_{\mathbf{k}} \mathcal{J}_{ar}(\mathbf{k}) \frac{2\langle S_z \rangle \tilde{\mathcal{J}}_d(\mathbf{k})}{\epsilon(\mathbf{k})} \operatorname{cth} \frac{\epsilon(\mathbf{k})}{2k_B T}. \quad (\text{VIII.6.13})$$

Din considerente de simetrie, magnetizările celor două subrețele sînt egale și de semn contrar. Acestea pot fi exprimate prin

$$M = \frac{(S - \Phi)(1 + \Phi)^{2S+1} + (S + 1 + \Phi) \Phi^{2S+1}}{(1 + \Phi)^{2S+1} - \Phi^{2S+1}}, \quad (\text{VIII.6.14})$$

unde

$$\Phi = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}} \left[\frac{2M \tilde{W}(\mathbf{k})}{\epsilon(\mathbf{k})} \operatorname{cth} \frac{\epsilon(\mathbf{k})}{2k_B T} - 1 \right]. \quad (\text{VIII.6.15})$$

Ecuatia (VIII.6.14) ce exprimă magnetizarea cît și relațiile (VIII.6.9)–(VIII.6.15) formează un set, care se rezolvă selfconsistent, și din care rezultă toate proprietățile fizice ale sistemului.

Pepy [44] folosind metoda de decuplare Callen modificată, analizează dependența de temperatură a magnetizării la MnO. Valorile calculate, comparativ cu datele experimentale [6] sînt prezentate în figura VIII.15. Pe această figură s-a redat și dependența de temperatură a mag-

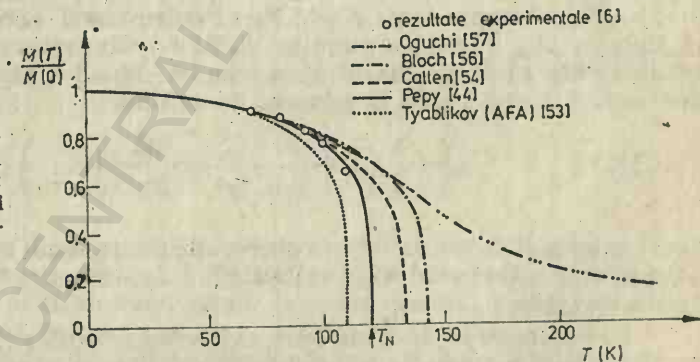


Fig. VIII. 15. — Dependența de temperatură a magnetizării la MnO: puncte experimentale și valori calculate în diferite modele.

netizării calculată folosind și alte metode de decuplare [44, 53, 54, 56, 57]. Metoda Callen modificată [44] conduce la valori ale magnetizării subrețelei în bună concordanță cu datele experimentale.

Pentru a determina temperatura Néel, ținem seama că la T_N magnetizarea $M \rightarrow 0$, iar numărul mediu de cuasiparticule este mare, $\Phi \rightarrow \infty$.

Se obține

$$M = \frac{1}{3} S(S + 1) \Phi^{-1} + O(\Phi^{-2}), \quad (\text{VIII.6.16})$$

funcția ch implicată în Φ se poate dezvolta de asemenea în serie, deoarece energia magnonilor în această limită tinde la zero. Temperatura Néel este

$$k_B T_N = \frac{1}{3} S(S+1) \left[\frac{1}{N} \sum_k \frac{1}{\tilde{W}(k) - \tilde{\mathcal{J}}_d(k)} + \frac{1}{\tilde{W}(k) + \tilde{\mathcal{J}}_d(k)} \right]^{-1}. \quad (\text{VIII.6.17})$$

Deasupra temperaturii Néel, susceptivitatea magnetică este dată de expresia :

$$\chi = \frac{N \mu_0 \mu_B^2}{k_B T} \left\{ 1 + \frac{\tau_M}{y_M} + \left(\frac{\tau_M}{3} \right)^2 \left[1 - 2\alpha \frac{S(S+1)}{3} \right] + o \left(\frac{1}{y_M^3} \right) \right\}, \quad (\text{VIII.6.18})$$

unde $y_M = \frac{k_B T}{\mathcal{J}_z}$ iar $\tau_M = \frac{1}{3} S(S+1)$.

Metoda funcțiilor Green a fost utilizată și de alți autori în analiza comportării unui antiferomagnet. Richards [58] și Scales și Gersch [59] au discutat antiferomagnetismul Heisenberg unidimensional. Alți autori [60, 61] au analizat, în paralel, atât ordinea feromagnetică cât și antiferomagnetică. Aceștia au obținut însă o expresie inadecvată pentru energia de excitație, deoarece nu fac distincție între funcțiile Green ale celor două subrețele. Ecuațiile pentru un antiferomagnet sînt obținute înlocuind constanta de schimb $\mathcal{J}$ prin $-\mathcal{J}$ în ecuațiile funcțiilor Green pentru feromagnet. Fujii [62] analizează în cazul unui sistem izotrop de spini, $S = 1/2$, comportarea unui antiferomagnet, la $T > T_N$. Temperatura la care apare un minim în inversul susceptivității magnetice, $T_{\min}$, este mai mare ca temperatura Néel, T_N . Pentru cazul considerat $T_N = 2,08$ în timp ce $T_{\min} = 3,10$ (în unități $k_B T / |\mathcal{J}|$). Expresia susceptivității concordă cu cea obținută de Rushbrooke și Wood [33] utilizînd metoda dezvoltării în serie, pînă în termeni de ordinul 3

$$\bar{\chi} = \frac{3}{y} \left(1 + \frac{3}{y} + \frac{7}{y^2} + \frac{35}{2y^3} + \dots \right). \quad (\text{VIII.6.19})$$

Susceptivitatea, la temperaturi ridicate, în cazul unui model Heisenberg izotrop a fost studiată [63] utilizînd aproximația Tyablikov în decuplarea funcțiilor Green.

Să rezumăm unele studii ale antiferomagneților „diluți”, care deși nu toate folosește metoda funcțiilor Green, le vom prezenta în acest paragraf. Un număr de lucrări au studiat comportarea antiferomagneților „diluți”. Analizînd sistemul $\text{KMn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{F}_3$, în supoziția unui antiferomagnet Heisenberg cu schimb izotrop, în care substituția Mn se face în mod aleator, Jones și Edwards [64] și Osborne [65] au prezis o concentrație critică pentru apariția ordonării magnetice de $x = 0,34$ și respectiv $x = 0,296$ în acord cu rezultatele experimentale [66]. Un model teoretic pentru antiferomagneți Heisenberg diluți cu interacții de schimb izotrope între vecinii în ordinul unu, și ordine substituțională între vecinii de ordinul unu, este dezvoltată de Tahir-Kheli [67]. Walker și colab. [68] studiază proprietățile unui antiferomagnet Heisenberg cu impurități de

substituție, diluate, folosind funcțiile Green și aproximația fazei aleatoare. Se face o comparație a rezultatelor cu măsurători optice și prin rezonanță asupra MnF_2 , în care s-au introdus impurități de Zn, Fe sau Ni.

VIII.7. Modelul Ising

Am evidențiat în paragraful VII.2, că modelul Ising constituie un caz limită al modelului Heisenberg caracterizat printr-un câmp de anizotropie infinit și avînd o simetrie uniaxială.

În cazul cînd structura magnetică are două subrețele iar interacțiile de schimb antiferomagnetice apar numai între atomii situați pe diferite subrețele, antiferomagnetul are proprietăți statistice asemănătoare cu cele ale unui feromagnet. Inversînd semnul variabilelor de spin al uneia din subrețele, în cazul cînd semnul interacției de schimb este modificat, hamiltonianul de spin rămîne invariant. Transformarea invariantă nu mai este permisă, dacă structura rețelei implică circuite închise cu un număr impar de astfel de „legături”. Astfel o ordine antiferomagnetică simplă, consecință a interacțiilor numai cu vecinii în ordinul unu, nu este posibilă în unele tipuri de structuri ca și cfc sau hexagonale.

Conform cu o teoremă a lui Peierls energia unui sistem de spini Ising trebuie să fie întotdeauna mai mare decît cea corespunzătoare modelului Heisenberg. La temperaturi ridicate energiile libere obținute în modelul Ising și cele date de modelul Heisenberg ferro- și antiferomagnetice, se apropie de aceeași valoare asimptotică.

În modelul Ising obișnuit ordinea antiferomagnetică poate fi obținută introducînd interacții directe între vecinii de ordinul unu, valorile acestora, între spinii paraleli și respectiv antiparaleli, diferind prin semn. Acest model prezintă tranziție de fază.

Fisher [69] construiește un model de „superschimb” bidimensional, considerînd o aranjare pătrată de spini Ising. La temperaturi înalte acesta obține

$$\chi = \frac{2N\mu_0\mu_B^2}{k_B T} \left[1 - \left(\frac{\mathcal{J}}{k_B T} \right)^2 + \dots \right]. \quad (\text{VIII.7.1})$$

Primul termen de corecție din relația Curie este în T^{-2} , deși normal ne-am aștepta ca acesta să fie în T^{-1} . Diferența se datorește caracterului de „superschimb” al modelului, adică faptului că spinii magnetici sînt cuplați cu vecinii lor, în mod indirect prin două legături.

Problema diluției în antiferomagnetism a reținut atenția atît a teoreticienilor cît și experimentatorilor. Un model ce poate fi rezolvat exact, pentru o rețea Ising bidimensională „diluată”, a fost propus de Syozi [70]. Acesta obține proprietățile termice ale rețelei bidimensionale reducînd funcția de partiție la forma dată de Onsăger. Un alt model rezolvabil exact [71] consideră o rețea pătrată decorată constînd dintr-un amestec de ioni nemagnetici și magnetici. Maşhiyama și Nara [72] propun un model ce poate fi rezolvat în mod exact și care combină modelele [69] și [71]. Funcția de partiție a sistemului poate fi calculată exact cu ajutorul soluției riguroase a lui Onsăger pentru rețeaua Ising bidimensională. În fiecare subrețea apar două tipuri de ioni ca și în modelul propus de Fisher. Primul îl constituie ionii magnetici, iar ceilalți, ioni nemagnetici, care

nu „simt” câmpul magnetic însă interacționează cu ionii magnetici prin forțe de schimb. Depinzînd de interpretarea parametrului în hamiltonian, se consideră fie efectul de diluție, fie cel al anizotropiei. Astfel, se calculează proprietățile magnetice ale sistemului, funcție de temperatură sau câmp magnetic, pentru valori fixe ale concentrației, în ionii magnetici sau a constantei de anizotropie.

Landau și colab. [73] studiînd granatul de aluminiu și disprosiu evidențiază o tranziție de fază magnetică neobișnuită, la temperaturi joase, tranziție dominată de o anizotropie magnetică extrem de ridicată. Se evidențiază că proprietățile sistemului analizat seamănă cu cele ale modelului Ising bidimensional, în câmp magnetic. Wolf și colab. [74] arată că granatul de aluminiu și disprosiu în câmp magnetic în lungul axei [111] poate fi aproximat cu descrierea Ising a unui antiferomagnet cu două subrețele. Se obțin expresii generale, bazate pe modelul Ising, pentru magnetizare, susceptivitate și căldură specifică în regiunile de temperatură și câmp unde sînt valabile dezvoltările asimptotice exacte.

Calculul magnetizării în modelul Ising considerînd interacții cu vecinii în ordinul unu ($\mathcal{J}_1$) și respectiv în ordinul doi ($\mathcal{J}_2$) a constituit de asemenea un subiect de analiză teoretică. Starea feromagnetică apare pentru $\mathcal{J}_1 > 0$, domeniul de existență al acesteia este dat de $H = 0$ pentru $0 < T < T_c$. Dacă $\mathcal{J}_1 < 0$ acesta prezintă o stare antiferomagnetică în regiunea $H < H_c(T)$ și $0 < T < T_c$. Câmpul critic $H_c(T)$, în aproximația câmpului molecular, a fost calculat de Garret [75] evidențiîndu-se că tranziția este de ordinul doi. Considerarea interacțiilor $\mathcal{J}_1$ ($\mathcal{J}_1 < 0$) și $\mathcal{J}_2$ ($\mathcal{J}_2 > 0$) în calculul proceselor de magnetizare [76–79] evidențiază că tranziția este de ordinul doi și respectiv de ordinul unu sub și peste punctul tricritic. S-a evidențiat existența interacțiilor feromagnetice în interiorul unor șiruri și antiferomagnetice între șiruri [80, 81]. Această stare a fost denumită *superantiferomagnetică*. Folosind modelul Ising cu interacții între vecinii în ordinul unu și ordinul doi s-a determinat starea fundamentală în câmp magnetic pentru structuri cs, cfc, cve [76] cît și alte tipuri de rețele [82, 83]. Curbele de magnetizare, în modelul Ising cu interacții între vecinii în ordinul unu $\mathcal{J}_1$ și ordinul doi $\mathcal{J}_2$ au fost studiate pentru toate combinațiile de valori $\mathcal{J}_1$ și $\mathcal{J}_2$ și variabilele în spin, în aproximația câmpului molecular, considerînd 4 subrețele [84].

Rezultatele modelului Ising par în concordanță cu comportarea magnetică a unor sisteme ca $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $(\text{NiNO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și FeCl_2 .

Modelul Ising s-a folosit și în studiul tranzițiilor metamagnetice [85, 86].

VIII.8. Mecanisme de superschimb. Modelul Van-Vleck

Pînă în prezent am analizat comportarea unui antiferomagnet plecînd de la un hamiltonian Heisenberg care presupune, în esență, interacții de rază mică de acțiune. Majoritatea substanțelor care prezintă o ordonare antiferomagnetică sînt cristalele ionice (oxizi, sulfuri, cloruri etc.) ale elementelor de tranziție $3d(T)$. În această situație ionii magnetici sînt situați la distanțe relativ mari unii de alții ($5 \div 10$) Å ($\times 10^{-10}$ m).

Măsurătorile efectuate prin difracție de neutroni evidențiază prezența unor interacții de schimb antiferomagnetice puternice între ionii

magnetici vecini în ordinul doi, separați prin ioni diamagnetici (O, Cl, S, Te etc.) de dimensiuni mari. Un astfel de mecanism de interacție este denumit *superschimb*.

Mecanismul de interacție prin *superschimb* a fost sugerat de Kramers [10] pentru a justifica comportarea magnetică a unor săruri paramagnetice, model ce va fi descris în paragraful următor. Ulterior Bizette [87] și Néel [3] au evidențiat importanța acestor interacții în descrierea comportării materialelor antiferomagnetice. Anderson [11] dezvoltă teoretic ideile lui Kramers folosind metoda Serber [88], a modelului vectorial Dirac, extins să includă diferite configurații. Van Vleck [13] în analiza *superschimbului* utilizează o metodă oarecum diferită de aceasta.

Slater [89] a propus o interacție de *superschimb* în care polarizarea sau deformarea ionului de oxigen stabilizează energia stării antiferomagnetice a $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$. Energia potențială a unui electron cu spin „sus” (din cauza efectului de schimb sau a efectului regulei Hund), e mai scăzută, când se cuplează cu un electron având spinul „sus” decât în cazul celui cu spinul „jos”. În cazul când avem o configurație antiferomagnetică ca $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$, în care spinii unui ion de Mn sînt orientați într-o direcție, iar spinii celui alt ion de Mn în direcție opusă, electronii ionului de oxigen cu spin „sus” și „jos” vor fi „atrași” fiecare către ionul de mangan care are aceeași orientare a spinului. Pe această cale ionul de oxigen se polarizează, stabilizîndu-se starea antiferomagnetică. Pratt [90] calculează în modelul Slater energiile stărilor feromagnetice și antiferomagnetice ale $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$, utilizînd orbitali ortogonali. Rezultatele nu par însă rezonabile. Calculele pot fi însă îmbunătățite dacă se utilizează orbitali neortogonali. Yamashita [91] discută efectul neortogonalității orbitalilor ionilor de Mn și O în aproximația Heitler-London.

Zener [92] propune un tip de interacție indirectă spin-spin în vederea justificării proprietăților magnetice ale unor cristale de LaMnO_3 și BaMnO_3 . Aceste cristale conțin ioni Mn^{3+} și Mn^{4+} . Zener consideră că între ionii Mn^{3+} și Mn^{4+} apare o interacție spin-spin indirectă. Să considerăm o descriere simplificată în care un ion O^{2-} este adiacent la doi ioni de mangan, unul avînd un electron, iar celălalt doi electroni cu spinii paraleli (consecință a regulei Hund). Vom nota prin I configurația în care ionii de mangan au spinii paraleli. Aceasta poate fi modificată prin transferul unui electron de la O^{2-} la ionul de Mn din dreapta-configurația II. Configurația II se poate modifica într-o altă configurație, III, prin transferul unuia din electronii ionului Mn din stînga în orbitalul vacant al ionului O^{2-} , vacantă ce apare ca urmare a transferului anterior. Configurația I are aceeași energie ca și configurația III și deci poate avea loc o rezonanță puternică între acestea prin intermediul configurației excitate II. Ca o consecință va putea fi stabilizată o stare feromagnetică. Zener denumește acest tip de cuplaj *schimb dublu*. O asemenea rezonanță nu e de așteptat pentru doi ioni mangan cu spini antiparaleli. Anderson și colab. [93] calculează despicarea energiei datorită acestui mecanism de schimb. Schimbul dublu poate fi corelat cu transferul electronului și în consecință cu modificări în conductibilitatea electrică. Zener arată că energia de rezonanță este proporțională cu coeficientul de împrăștiere al ionilor Mn^{4+} , explicînd astfel calitativ relația ce există între comportarea magnetică și conductivitatea observată în manganati. O adaptare a acestui model la feromagnetism a fost discutată în paragraful VII.11.

	Configurația I			Configurația II			Configurația III		
Mn^{3+}	O^{2-}	Mn^{4+}		Mn^{3+}	O^-	Mn^{3+}	Mn^{4+}	O^{2-}	Mn^{3+}
$d_1 d'_1$	pp'	d_2		$d_1 d'_1$	p	$d_2 d'_2$	d_1	pp'	$d_2 d'_2$

În cele ce urmează vom reda analiza dată de Van Vleck [13]. Pentru a ilustra acest model de interacție [11, 13] vom considera doi ioni magnetici T_1 și T_2 separați printr-un ion diamagnetic, de exemplu oxigenul (fig.

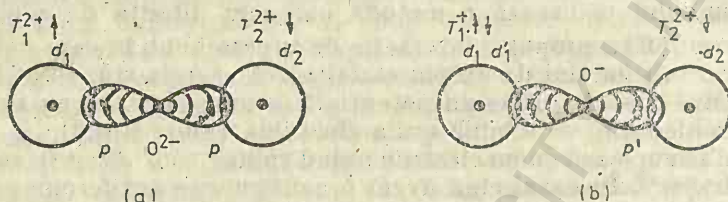


Fig. VIII. 16. — Interacții de superschimb.

VIII.16). Pentru simplitate vom admite că doi electroni ocupă același orbital p al ionului O^{2-} și că în fiecare orbital d al ionilor magnetici T_1 și T_2 există câte un electron. Axa orbitalului p coincide cu axa T_1-T_2 . În această stare cei doi electroni în O^{2-} vor forma o stare de singlet, astfel încât nu va apare un cuplaj de schimb între ionii magnetici T_1 și T_2 .

Admitem că unul din cei doi electroni ai ionului O^{2-} poate fi transferat la unul din ionii T (fig. VIII.16) și să ocupe un orbital d . În această stare excitată apare un cuplaj între electronul transferat d'_1 și cel inițial d_1 al atomului T_1 . Electronul nepereche aflat în stînga în O^{2-} poate cupla cu electronul celui alt ion magnetic T_2 . Cei doi electroni aparținînd inițial ionului de oxigen au spini opuși, astfel încît va apărea o interacție indirectă între T_1 și T_2 prin această stare excitată.

În starea fundamentală spinii ionilor T_1 și T_2 nu sînt cuplați și deci stările lor au aceeași energie. Aceste stări sînt singletul $|f^1\rangle$, $S = 0$ și tripletul $|f^3\rangle$, $S = 1$, configurații ce pot fi reprezentate prin funcțiile de undă

$$\psi_{d_1}(1) \psi_p(2) \psi_p(3) \psi_{d_2}(4) \quad (\text{VIII.8.1})$$

Cele două stări de spin sînt

$$|f^1\rangle = (2p)^1(d_{T_1}d_{T_2})^1; \quad |f^3\rangle = (2p)^1(d_{T_1}d_{T_2})^3, \quad (\text{VIII.8.2})$$

unde literele notează funcțiile de undă atașate la orbitalul ocupat de către un electron. În starea excitată orbitalul d_{T_1} este ocupat de doi electroni. Starea aceasta este descrisă prin funcția de undă

$$\psi_{d_{T_1}}(1) \psi'_{d_{T_1}}(2) \psi_p(3) \psi_{d_{T_2}}(4). \quad (\text{VIII.8.3})$$

Starea excitată poate fi o stare de singlet sau de triplet. Energia de schimb între acești doi electroni (aparținînd acum aceluiași ion) este mare

și în consecință energia de separație între aceste stări este ridicată. Vom nota prin $|e_3\rangle$ stările excitate conținând $(2d_{T_1})^3$ și prin $|e_1\rangle$ pe acelea conținând $(2d_{T_1})^1$. Energiile corespunzătoare acestor stări sînt ϵ_3 și respectiv ϵ_1 .

Nivelele ϵ_3 și ϵ_1 sînt degenerate atît timp cît ionii nu interacționează (degenerarea provine din orientarea reciprocă a spinilor O și T_2 și din orientarea lor rezultantă în raport cu perechea $(2d_{T_1})$. Interacția între ioni poate fi luată în considerare introducînd hamiltonianul perturbator $\mathcal{H}'$. Stările $|e_1\rangle$ și $|e_3\rangle$ în acest caz sînt despicate și separate în energie prin $2\mathcal{J}_s$, unde $\mathcal{J}_s$ este integrala de schimb

$$\mathcal{J}_s = \int \psi_p^*(1) \psi_{d_{ct}}^*(2) \mathcal{H}' \psi_p(2) \psi_{d_{ct}}(1) dv_1 dv_2. \quad (\text{VIII.8.4})$$

Hamiltonianul perturbator $\mathcal{H}'$ al acestui sistem de patru electroni se poate scrie

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}'_1 + \mathcal{H}'_2, \quad (\text{VIII.8.5})$$

$\mathcal{H}'_1$ reprezintă partea perturbației care leagă configurația fundamentală $|f\rangle$ de cea a stării excitate $|e\rangle$, și pentru simplitate se presupune independentă de spin, iar $\mathcal{H}'_2$ reprezintă partea dependentă de spin presupusă diagonală cu privire la stările orbitale.

Datorită hibridizării stării fundamentale cu cele excitate orbitalul p se deformează. O asemenea stare poate fi reprezentată simbolic, asemănător cu (VIII.8.2) și ar implica $2d_{T_1}$, p , d_{T_2} . În funcție de modul de dispunere al spinilor pot fi evidențiate diferite stări excitate :

$$\begin{aligned} |e_3^1\rangle &= (2d_{T_1})^3 (pd_{T_2})^3, & \epsilon_3 - \mathcal{J}_s, \\ |e_1^1\rangle &= (2d_{T_1})^1 (pd_{T_2})^3, & \epsilon_1 + \mathcal{J}_s, \\ |e_3^3\rangle &= (2d_{T_1})^3 (pd_{T_2})^3, & \epsilon_3 - \mathcal{J}_s, \\ |e_3'^3\rangle &= (2d_{T_1})^3 (pd_{T_2})^1, & \epsilon_3 + \mathcal{J}_s, \\ |e_1^3\rangle &= (2d_{T_1})^1 (pd_{T_2})^3, & \epsilon_1 - \mathcal{J}_s. \end{aligned} \quad (\text{VII.8.6})$$

Am notat în dreapta energiile acestor stări. Separația între nivele este reprezentată grafic în figura VIII.17.

Orbitalul p al ionului O^{2-} în starea fundamentală este ocupat de o pereche de electroni și astfel nu apare o interacție de schimb între ionul O^{2-} și ionii magnetici T . Corespunzător, energia de perturbație, în ordinul unu tinde la zero. Hamiltonianul perturbator $\mathcal{H}'$ va produce o deplasare de ansamblu a nivelelor e_1 și e_3 . Perturbația în ordinul doi, produsă prin interacțiile intraatomice, asupra stărilor fundamentale $|f^1\rangle$ și $|f^3\rangle$ va fi

$$\epsilon_{f^{1,3}} = - \sum_e \frac{|\langle f^{1,3} | \mathcal{H}' | e \rangle|}{\epsilon_e - \epsilon_f} \quad (\text{VIII.8.7})$$

unde $|e\rangle$ reprezintă una din stările excitate (vezi relația (VIII.8.6)).

Pentru a calcula elementele de matrice ale lui (VIII.8.7) vom dezvolta funcțiile de undă $|f^1\rangle$ și $|f^3\rangle$ după stările de spin $(p\bar{d}_{T_1})$ și $(p\bar{d}_{T_2})$ în loc de $(2p)(\bar{d}_{T_1}\bar{d}_{T_2})$. Această dezvoltare o putem realiza folosind fie coeficienții Clebsh-Gordon fie un procedeu mai simplu, remarcînd că în starea fundamentală elementele de matrice ale lui $S_p S_{T_1}$ sînt nule :

$$\langle f^{1,3} | S_p S_{T_1} | f^{1,3} \rangle = 0. \quad (\text{VIII.8.8})$$

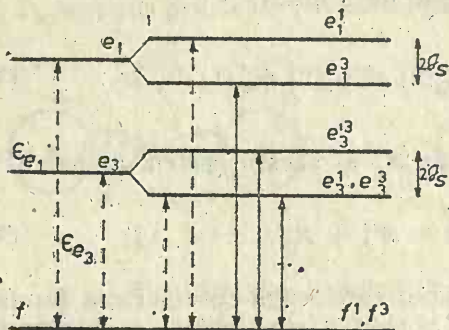


Fig. VIII. 17. — Nivele energetice caracterizînd interacția de superschimb.

În acord cu Pauling [94] avem :

$$\langle (p\bar{d}_{T_1})^1 (p\bar{d}_{T_2})^{1,3} | S_p S_{T_1} | (p\bar{d}_{T_1})^1 (p\bar{d}_{T_2})^{1,3} \rangle = \frac{1}{4} - \frac{3}{4} \quad (\text{VIII.8.9})$$

$$\langle (p\bar{d}_{T_1})^3 (p\bar{d}_{T_2})^{1,3} | S_p S_{T_1} | (p\bar{d}_{T_1})^3 (p\bar{d}_{T_2})^{1,3} \rangle = \frac{1}{4}$$

Se obține astfel :

$$\begin{aligned} |(2p)^1(\bar{d}_{T_1}\bar{d}_{T_2})^1\rangle &= \sqrt{\frac{3}{4}} \mathfrak{A}_1 |(p\bar{d}_{T_1})^3 (p\bar{d}_{T_2})^3\rangle + \frac{1}{2} \mathfrak{A}_2 |(p\bar{d}_{T_1})^1 (p\bar{d}_{T_2})^1\rangle \\ |(2p)^1(\bar{d}_{T_1}\bar{d}_{T_2})^3\rangle &= \frac{1}{2} \mathfrak{A}'_1 [|(p\bar{d}_{T_1})^1 (p\bar{d}_{T_2})^3\rangle + \\ &+ |(p\bar{d}_{T_1})^3 (p\bar{d}_{T_2})^1\rangle] + \frac{1}{\sqrt{2}} \mathfrak{A}'_2 |(p\bar{d}_{T_1})^3 (p\bar{d}_{T_2})^3\rangle \end{aligned} \quad (\text{VIII.8.10})$$

Am notat prin $\mathfrak{A}_j, \mathfrak{A}'_j$ ($j = 1, 2$) factorii de fază $\mathfrak{A}_j = \exp(i\alpha_j)$. Exceptînd acești factorii, coeficienții din relația (VIII.8.10) sînt determinați prin condiția ca valorile date de partea din dreapta și respectiv stînga să fie compatibile.

Interacția menționată introduce elemente de matrice nediagonale corespunzător transferului unui electron din starea p în starea $\bar{d}_{T_1}$. Elementele de matrice diferite de zero sînt :

$$\langle f^1 | \mathcal{H}' | e^1_3 \rangle = \langle f^1 | \mathcal{H}'_1 | e^1_3 \rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} \mathcal{J}_1,$$

$$\langle f^1 | \mathcal{H}' | e_1^1 \rangle = \langle f^1 | \mathcal{H}'_1 | e_1^1 \rangle = \frac{1}{2} \mathcal{J}_v,$$

$$\langle f^3 | \mathcal{H}' | e_3^3 \rangle = \langle f^3 | \mathcal{H}'_1 | e_3^3 \rangle = \frac{\sqrt{2}}{2} \mathcal{J}_v, \quad (\text{VIII.8.11})$$

$$\langle f^3 | \mathcal{H}' | e_3'^3 \rangle = \langle f^3 | \mathcal{H}'_1 | e_3'^3 \rangle = \frac{1}{2} \mathcal{J}_v,$$

$$\langle f^3 | \mathcal{H}' | e_3^3 \rangle = \langle f^3 | \mathcal{H}'_1 | e_3^3 \rangle = \frac{1}{2} \mathcal{J}_v,$$

unde am notat prin $\mathcal{J}_i$ integrala de transfer a electronului

$$\mathcal{J}_i = \int \psi_{aT_1}^*(1) \mathcal{H}'_1 \psi_p(1) dv_1. \quad (\text{VIII.8.12})$$

Termenul perturbator $\mathcal{H}'_2$ în hamiltonian implică elemente de matrice $\mathcal{J}_s$. Astfel avem :

$$\langle e_3^{1,3} | \mathcal{H}'_2 | e_3^{1,3} \rangle = -\mathcal{J}_s.$$

$$\langle e_1^1 | \mathcal{H}'_2 | e_1^1 \rangle = \langle e_3^{1,3} | \mathcal{H}'_2 | e_3^{1,3} \rangle = \mathcal{J}_s. \quad (\text{VIII.8.13})$$

Rezultatele obținute în expresiile (VIII.8.11) provin din relațiile (VIII.8.9) și (VIII.8.10), unde am ținut cont că se pot combina numai stările perechi ale aceleiași multiplicități. Altă presupunere utilizată în deducerea relațiilor (VIII.8.11) este aceea a considerării de funcții de undă ortogonale.

În acord cu relația (VIII.8.7) avem :

$$\Delta \epsilon_F = -\frac{\mathcal{J}_i^2}{4} \left(\frac{3}{\epsilon_a - \mathcal{J}_i} + \frac{1}{\epsilon_a + \mathcal{J}_i} \right), \quad (\text{VIII.8.14})$$

$$\Delta \epsilon_F = -\frac{\mathcal{J}_i^2}{4} \left(\frac{2}{\epsilon_a - \mathcal{J}_i} + \frac{1}{\epsilon_a + \mathcal{J}_i} + \frac{1}{\epsilon_a - \mathcal{J}_i} \right).$$

Pentru $\mathcal{J}_i \ll \epsilon_a, \epsilon_a$, relațiile (VIII.8.14) pot fi dezvoltate în serie, obținînd :

$$\Delta \epsilon_F = -\frac{\mathcal{J}_i^2}{4} \left(\frac{3}{\epsilon_a} + \frac{1}{\epsilon_a} \right) - \frac{\mathcal{J}_i^2 \mathcal{J}_s}{4} \left(\frac{3}{\epsilon_a^2} - \frac{1}{\epsilon_a^2} \right), \quad (\text{VIII.8.15})$$

$$\Delta \epsilon_F = -\frac{\mathcal{J}_i^2}{4} \left(\frac{3}{\epsilon_a} + \frac{1}{\epsilon_a} \right) - \frac{\mathcal{J}_i^2 \mathcal{J}_s}{4} \left(\frac{1}{\epsilon_a^2} + \frac{1}{\epsilon_a^2} \right).$$

Diferența de energie între nivele este :

$$\Delta E = \Delta E_{f1} - \Delta E_{f2} = - \frac{\mathcal{J}_i^2 \mathcal{J}_s}{2\epsilon_{e3}^2 \epsilon_{e1}} (\epsilon_{e1}^2 - \epsilon_{e3}^2). \quad (\text{VIII.8.16})$$

Relația (VIII.8.16) evidențiază că ΔE implică un termen de ordinul trei în perturbație $\mathcal{J}_i^2 \mathcal{J}_s$. Să urmărim modul de variație al semnului lui ΔE . Acesta depinde numai de $(\epsilon_{e1}^2 - \epsilon_{e3}^2)$ deoarece $\mathcal{J}_s$ caracterizînd schimbul direct este în general pozitiv. Paranteza din relația (VIII.8.16) depinde de configurația electronică a învelișului d al ionului T . Să examinăm la început cazul ionului Mn^{2+} (configurația d^5). Starea cu energia cea mai joasă pentru configurația d^5 este cvintetul ${}^6S_{5/2}$, în timp ce pentru d^6 este cvartetul 5D_4 (Tabela IV.11). În urma deplasării unui electron exterior la ionul Mn^{2+} , energia minimă corespunde pentru cazul cînd spinul acestui electron este orientat antiparalel la spinii ionului de mangan. Această observație este valabilă pentru ioni care au ocupat învelișul d mai mult de jumătate. În acest caz $\epsilon_{e3} > \epsilon_{e1}$, ΔE va fi pozitiv și deci cuplajul spinilor este antiferomagnetic. Pentru ioni avînd învelișul d umplut mai puțin de jumătate ($n < 5$) situația va fi inversă. Energia va fi mai mică cînd spinul electronului adăugat este paralel la cel al electronilor ionului. În acest caz $\epsilon_{e1} > \epsilon_{e3}$, deci ΔE va fi negativ, conducînd astfel un la cuplaj feromagnetic.

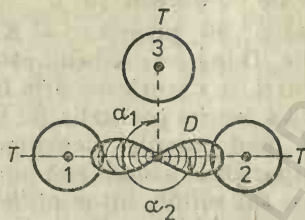
Considerentele expuse mai sus sînt în acord cu datele experimentale [12]. Compusul CrTe , unde ionul Cr^{2+} are configurația d^4 este feromagnetic, în timp ce MnTe este antiferomagnetic. Oxizii unor metale de tranziție ca MnO , FeO , CoO sau NiO sînt materiale antiferomagnetice. Compuşii CrCl_2 și VCl_2 sînt feromagnetici în timp ce MnCl_2 și FeCl_2 sînt antiferomagnetici. Față de această regulă generală pot apare unele excepții. Shimizu [95] evidențiază că unii compuşii cu ioni magnetici avînd învelișul umplut mai puțin de jumătate sînt ordonați antiferomagnetic, contrar acestor previziuni. El justifică această comportare arătînd că în cazul cînd energia implicată în regula lui Hund (vezi paragraful III.2.6 din volumul I) nu este destul de mare încît să excludă configurațiile antiparalele, trebuie ținut seama și de alte contribuții la energia totală a sistemului neglijate în analiza precedentă. După Nagamiya și colab. [12] chiar dacă se ține seama de aceste contribuții, termenul dominant provine de la regula lui Hund. Sînt totuși două cauze care pot conduce la o ordonare feromagnetică în loc de interacții antiferomagnetice: (a) prezența unui număr mare de configurații antiparalele ce se pot compensa [11]; (b) câmpul cristalin ce poate scădea energia configurațiilor antiparalele.

În exemplul analizat am considerat ioni T , separați prin orbitalul $2p$ al ionului de oxigen. Acesta nu scade din generalitatea analizei. Pentru ioni diamagnetici ca de exemplu Te sau Cl , apar orbitalii $5p$, respectiv $3p$, aceștia neimplicînd proprietăți direcționale diferite.

Să analizăm influența poziției atomilor T asupra valorilor interacțiilor de superschimb. Cea mai mică distanță între atomii T este atunci cînd aceștia fac între ei un unghi $\alpha_1 = 90^\circ$ (fig. VIII. 18). În cazul vecinilor de ordinul doi așezați după axa orbitalului $2p$ al ionului diamagnetic ($\alpha_2 = 180^\circ$), distanța între atomi este mai mare de $\sqrt{2}$ ori. Totuși interacțiile cele mai puternice au loc între atomii T prin intermediul ionului diamagnetic D , cînd unghiul T_1DT_2 este apropiat de 180° . Orbitalii $2p$ ai ionului dia-

magnetic au funcțiile de undă Y_{2,M_L} (Tabelul III.1); astfel că gradul de acoperire al acestora cu funcțiile de undă ale lui T este cu atât mai mare, cu cât sînt dispuse după un unghi apropiat de 180° (regula lui Anderson).

Fig. VIII. 18. — Interacții de superschimb pentru diferite moduri de aranjare ale ionilor.



VIII.9. Alte modele în descrierea mecanismului de superschimb. Modelul Anderson

Ne propunem să trecem în revistă unele dezvoltări mai recente în descrierea mecanismelor de superschimb. Pentru început, vom discuta fenomenologic modelul propus de Kramers [10] și dezvoltarea acestuia dată de Jansen [96]. Vom analiza apoi, în detaliu, modelul Anderson [97]. Considerăm apoi un model mai general trecînd în revistă, în același timp, și alte mecanisme de superschimb. Referințe privind alte descrieri pot fi găsite în articolele de sinteză apărute în literatura de specialitate [14, 98 — 101].

VIII.9.1. Modelul Anderson al superschimbului

În descrierea mecanismului implicînd schimbul indirect între cationi cu electronii nepereche, într-un solid neconductor, Kramers [10] consideră o situație fizică simplă. Fiecare cation are un electron (se neglijează electronii păturilor interioare) iar electronii din învelișul închis al ionului diamagnetic sînt „înlocuiți” prin doi electroni ce au spinii orientați în mod antiparalel. Acest mod de ilustrare a mecanismului de superschimb este cunoscut sub denumirea de *model cu trei centre și patru electroni*. Modelul neglijează efectele schimbului multiplu între cei doi cationi. Folosind o procedură de iterație pentru interacția configurației cu configurațiile excitate, se definește un operator de energie efectiv acționînd pe subsetul configurațiilor fundamentale ϕ_i , în care se ia în considerare efectele configurațiilor excitate pînă în ordinul trei. Schimbul indirect între cationi apare ca un efect de ordinul trei, acest fapt sugerînd că aproximația nu este rapid convergentă. În calculul energiei de interacție se pleacă de la funcțiile de undă ale ionilor liberi „adaptate” într-un anumit sens pentru a lua în considerare respingerea electrostatică între distribuțiile de sarcină ale ionilor în cristal (paragraful IV. 7). În mod obișnuit, în solide, aceste funcții de undă au un grad de acoperire apreciabil. Funcțiile de undă ϕ_i nu formează un set strict ortogonal. Dacă se ține seama de neortogonalitate, influența ionilor diamagnetici asupra cuplajului de schimb între cationi apare deja în ordinul unu al aproximației. Ca atare, nu pare corect a

neglija *a priori* neortogonalitatea într-o analiză în care cuplajul de schimb indirect rezultă ca un efect de ordinul trei.

Unele din neajunsurile reliefate de analiza modelului Kramers [10] sînt evitate în dezvoltările acestei descrieri, de către Jansen [96, 102] și respectiv de Anderson [97].

Jansen [96] pleacă ca și Kramers de la un *model* ce implică un *electron efectiv*. După ce cristalul este împărțit în grupuri avînd trei (sau mai mulți) centri, în descrierea prin legături de valență a grupului, se folosește o variantă a teoriei perturbației Rayleigh-Schrödinger. Modelul ia în considerare în mod complet neortogonalitatea funcțiilor de undă (în ordinul zero) ce aparțin la atomii sau ionii ce nu interacționează. Pentru sistemele moleculare sau solide, interacțiile sînt *neaditive* față de interacțiile perechii și *stereospecifice* în sensul că depind pronunțat de geometria aglomerării.

Anderson [97] în scopul de a evita neortogonalitatea și a scădea ordinul perturbației, introduce o aproximație ce analizează: (1) influența miezurilor cationilor și a liganzilor diamagnetici asupra funcției de undă a electronului nepereche (magnetic), fără a considera efectele de schimb între electronii magnetici; (2) utilizînd funcțiile de undă determinate prin procedeul de mai sus se studiază interacția de schimb între electronii magnetici. Acest mod de abordare este justificat prin datele experimentale ce reliefează funcții de undă bine definite pentru ioni magnetici, funcții ce nu se modifică substanțial prin interacțiile cu alți ioni magnetici [103]. În prima fază a analizei, această implică, că în principiu, pentru definirea funcțiilor de undă a ionilor magnetici se poate folosi orice stare de spin a sistemului total. În analiza ce o face Anderson [96] alege, în principiu pentru aceasta starea feromagnetică. Datorită antisimetriei părții orbitale totale a funcției de undă față de orice permutare a doi electroni, soluțiile proprii ale hamiltonianului Hartree-Fock a sistemului iau deja în considerare o bună parte din corelația între mișcările electronilor magnetici. Modelul descrie o situație fizică în care, în celula primitivă, există un ion magnetic cu un electron nepereche. Pentru a simplifica discuția se consideră o structură de bandă de tip *s*, ce nu se acoperă. În consecință, în starea feromagnetică, toate stările benzii magnetice sînt uni-ocupate. Subsetul de funcții proprii al hamiltonianului Hartree-Fock, $\mathcal{H}_{HF}$, pentru starea feromagnetică asociată cu electronii magnetici este un set de funcții Bloch. Electronii nemagnetici (ai miezului sau de tip ligand) influențează funcțiile de undă ale electronilor magnetici prin contribuția adusă la câmpul selfconsistent în $\mathcal{H}_{HF}$. Deoarece alte interacții între electronii magnetici și cei nemagnetici (conducînd de exemplu la polarizarea de spin), par să fie de importanță mică, electronii nemagnetici nu joacă un rol esențial în considerațiile următoare.

Alegerea orbitalilor ce descriu electronii nemagnetici pleacă de la condiția că energia stării feromagnetice asociată funcției de undă uni-determinante să fie minimă. Setul de funcții Bloch este numai unul din seturile de bază ortogonale ce au această proprietate. Se pot construi, prin transformarea unitară a acestui set, și alte seturi deoarece funcția de undă totală determinantă a stării feromagnetice este invariantă la această transformare. Astfel minimizînd energia stării feromagnetice, se obține condiția ce „fixează” orbitalii uni-electronici pînă la o transformare unitară.

Valoarea așteptată a energiei, asociate cu funcția de undă determinantă ce corespunde numărului cuantic avînd proiecția spinului

total cu valoarea cea mai mică nu este invariantă la transformarea unitară a setului orbital al unui electron. Deoarece în izolatorii magnetici, energia potențială între electronii magnetici depășește lărgimea benzii de energie corespunzătoare, modificarea valorii așteptate a energiei față de transformările unitare este în principal cauzată de modificarea energiei de corelație. Ca urmare, setul de funcții Bloch asociat hamiltonianului Hartree-Fock a stării feromagnetice este un set propriu pentru construcția orbitalilor uni-electronici, ce vor fi folosiți în funcțiile de undă determinate ce descriu stările cu spinul total cel mai mic. O mare parte din efectul de corelație este inclus în cel corespunzător setului de bază uni-electronic unde orbitalii sînt localizați în diferite poziții ale spațiului. Pentru acest motiv Anderson transformă orbitalii Bloch într-un set (echivalent, localizat și ortogonal) de funcții Wannier. Configurațiile fundamentale ale tuturor stărilor de spin (funcții proprii ale operatorului de spin total S^2) ale sistemului total, în aproximația de ordinul zero sînt reprezentate prin combinații lineare ale funcțiilor determinate în termenii orbitalilor Wannier uni-ocupați. Deoarece funcțiile Bloch φ_i ce corespund la benzi de energie înguste, conduc la orbitali Wannier bine localizați, configurațiile excitate au energii mult mai mari comparativ cu configurația fundamentală și dau naștere la o interacție mică a configurației (în izolatorii magnetici).

În etapa a doua Anderson analizează interacțiile de schimb între electronii magnetici în orbitalii Wannier. Datorită amestecului funcțiilor de undă ligand, funcțiile localizate ce descriu electronii magnetici sînt „extinse” relativ mult comparativ cu cele caracteristice cationilor izolați. În consecință, cu toate distanțele mari, efectele de schimb între cationii bine separați nu sînt în mod necesar neglijabile. Anionii diamagnetici nu sînt considerați în mod explicit și ca atare nu mai există posibilitatea de a distinge schimbul direct de superschimb. La energia de interacție a sistemului apar alte două contribuții și anume: (a) *superschimbul potențial* ca urmare a energiei de respingere Coulomb între ionii magnetici, favorizînd cuplajul feromagnetic; (b) *superschimbul cinetic* ce apare în ordinul doi al aproximației și rezultă din interacția configurației implicînd configurații (polare) uni-excitate asociate cu stările neferomagnetice. Amestecul configurației modifică valorile așteptate ale energiilor cinetice și potențiale, fiind o măsură a tendinței de delocalizare ale electronilor magnetici (în cristal) și descriși în această limită prin aproximația benzii. Schimbul cinetic este întotdeauna negativ și favorizează cuplajul între electronii magnetici ce ocupă orbitalii Wannier. Pentru a obține o formă explicită și simplă a energiei de schimb cinetice (dependentă de spin) Anderson [97] presupune că aceasta poate fi scrisă ca o sumă de contribuții a perechii.

Meritul principal al modelului Anderson constă în faptul că interacția rezultantă este scrisă ca o sumă a două efecte competitive, de semn opus.

Să considerăm un *model de benzi* (fig. VIII. 19). Banda de conducție c este complet goală în timp ce banda de valență v este complet plină. Nivelul Fermi trece prin banda d îngustă astfel încît este puțin probabil un „transfer” de electroni; cristalul se comportă ca un izolator. Stările electronilor sînt descrise prin ecuații Hartree-Fock, fiind definite prin funcțiile de undă $\varphi_k^s(\mathbf{r})$. Am notat prin n indicele benzii căreia îi aparține electronul.

Notăm prin ψ_0 funcția de undă a electronilor rețelei diamagnetice iar prin $c_{k\sigma}^+$ operatorul de creere al unui fermion. Funcția de undă a unei cuasiparticule de moment k și spin σ este

$$\psi(k, \sigma) = c_{k\sigma}^+ \psi_0. \quad (\text{VIII.9.1})$$

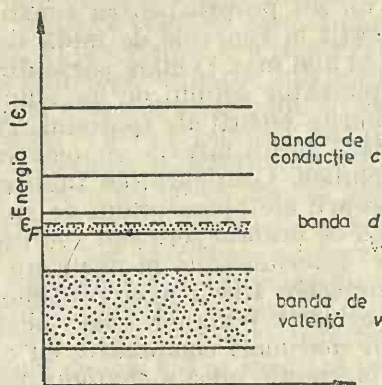


Fig. VIII. 19. — Structura de benzi a unui sistem caracterizat printr-un mecanism de superschimb de tip Anderson.

Operatorii de creere și anihilare fermionici satisfac relațiile de anti-comutare

$$\{c_{k\sigma}^{n+}, c_{k'\sigma'}^{n'+}\} = c_{k\sigma}^{n+} c_{k'\sigma'}^{n'+} + c_{k'\sigma'}^{n'+} c_{k\sigma}^{n+} = \delta_{nn'} \delta_{kk'} \delta_{\sigma\sigma'}. \quad (\text{VIII.9.2})$$

Real apar 5 benzi ale lui c care pot fi degenerate și de o formă complicată, acest caz mai general fiind analizat de Anderson [97]. În cele ce urmează vom pleca de la o descriere fizică mai simplă.

Definim operatorul cîmp al electronului $\psi_\sigma(r)$

$$\psi_\sigma(r) = \sum_k [c_{k\sigma}^{c+} \varphi_{k\sigma}^c(r) + c_{k\sigma}^{d+} \varphi_{k\sigma}^d(r) + c_{k\sigma}^{v+} \varphi_{k\sigma}^v(r)], \quad (\text{VIII.9.3})$$

unde $\varphi(r)$ reprezintă un set ortonormat complet de funcții de undă spațiale. Operatorul cîmp este definit astfel încît termenul diagonal $\langle A | \psi_\sigma^+(r) \psi_\sigma(r) | A \rangle$, reprezintă densitatea de electroni de spin σ în poziția r , cînd sistemul este în starea $|A\rangle$.

a). Interacția electronului d cu rețeaua diamagnetică

Notăm prin $|0\rangle$ starea în care nu există electroni d . Rețeaua diamagnetică în starea fundamentală este descrisă de $|\psi_0\rangle$

$$|\psi_0\rangle = \prod_{k,\sigma} c_{k\sigma}^{v+} |0\rangle, \quad (\text{VIII.9.4})$$

unde $|\psi_0\rangle$ caracterizează banda de valență complet plină.

Introducînd un electron în bandă d , starea neperturbată a acestuia va fi

$$|\psi\rangle = c_{k\sigma}^{d+} |\psi_0\rangle, \quad (\text{VIII.9.5})$$

ψ reprezintă deci o funcție proprie a hamiltonianului neperturbat $\mathcal{H}$

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_D + \mathcal{H}_C, \quad (\text{VIII.9.6})$$

unde $\mathcal{H}_D$ reprezintă hamiltonianul electronilor rețelei diamagnetice iar $\mathcal{H}_C$ descrie energia cinetică a cuasiparticulei

$$\mathcal{H}_C = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon^d(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\sigma}^{d\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma}^d = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon^d(\mathbf{k}) \mathcal{N}_{\mathbf{k}\sigma}^d. \quad (\text{VIII.9.7})$$

Dacă $\epsilon^d(\mathbf{k})$ este constant, un set corespunzător de funcții unielectronice pot fi funcțiile Wannier localizate

$$c_{\mathbf{k}\sigma}^{d\dagger}(\mathbf{R}, \sigma) = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}) c_{\mathbf{k}\sigma}^{d\dagger}. \quad (\text{VIII.9.8})$$

Funcțiile localizate reprezintă o bună aproximație, chiar în cazul când apare o variație mică cu $\mathbf{k}$ a energiei, aceasta putând fi analizată ca o perturbație. În cazul benzilor d înguste, energia $\epsilon^d(\mathbf{k})$ este practic independentă de $\mathbf{k}$. Variația lui ϵ^d , în funcție de $\mathbf{k}$, este mică deoarece aceasta nu provine din transferul direct al unui electron de la ionul diamagnetic la cel paramagnetic ci din efectele de ordin mai înalt în transferul direct de la cation la cation. Astfel interacțiile Coulomb (care nu conduc la un transfer de spin între benzile d și c) pot fi înlocuite printr-un potențial mediu, care intră în definiția energiei $\epsilon^d(\mathbf{k})$. Partea considerată din potențialul Coulomb produce o perturbație a stării $|\psi\rangle$. În primă aproximație avem

$$|\psi_1\rangle = |\psi\rangle + |\delta\psi\rangle, \quad (\text{VIII.9.9})$$

unde $|\psi_1\rangle$ reprezintă funcția de undă a unui electron în interacție cu rețeaua diamagnetică. Putem defini un operator de creere a unei cuasiparticule $a_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}$, operatorul care acționând asupra lui $|\psi_0\rangle$, conduce la apariția stării perturbate $|\psi_1\rangle$

$$a_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} |\psi_0\rangle = |\psi_1\rangle. \quad (\text{VIII.9.10})$$

Să explicităm valoarea lui $a_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}$. Pentru aceasta vom căuta forma potențialului perturbator $\mathcal{V}$. Aceasta va fi dat de o sumă de termeni de forma $c_{\mathbf{k}'\sigma'}^{c\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma}^{d\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma}^d c_{\mathbf{k}'\sigma'}^c$ cuprinzând câte doi operatori de creere și de anihilare. Operatorii de creere (dată fiind structura aleasă de benzi) se referă numai la benzile d și c , în timp ce cei de anihilare la benzile d și v . Acțiunea operatorilor de anihilare se manifestă prin „anihilarea” unui electron d și respectiv creerea unei găuri în banda v . Operatorii de creere vor „introduce” un electron cu spinul σ în banda d , transferul de spin rezultând pe de altă parte și în creerea unui electron în banda v , având spinul σ .

Integrala Coulomb între electroni are forma

$$\begin{aligned} \int \varphi_{\mathbf{k}'}^{c\dagger}(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{k}''}^{d\dagger}(\mathbf{r}') \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \varphi_{\mathbf{k}}^d(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{k}'''}^c(\mathbf{r}') d\mathbf{v} d\mathbf{v}' = \\ = \mathcal{J}_{\mathbf{k}}(\mathbf{k}', \mathbf{k}'') \delta(\mathbf{k}'' + \mathbf{k}''' - \mathbf{k}' - \mathbf{k}). \end{aligned} \quad (\text{VIII.9.11})$$

Cum potențialul perturbator nu are elemente diagonale în starea fundamentală, avem

$$|\delta\psi\rangle = \frac{1}{\epsilon_0 - \mathcal{H}_0} \mathcal{V} |\psi\rangle. \quad (\text{VIII.9.12})$$

Deoarece $\mathcal{H}_0 - \epsilon_0$ acționând asupra stării $\mathcal{V} |\psi\rangle$ dă

$$\epsilon_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}''} = \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{k}'-\mathbf{k}''}^c + \epsilon_{\mathbf{k}'}^d - \epsilon_{\mathbf{k}}^c - \epsilon_{\mathbf{k}''}^d, \quad (\text{VIII.9.13})$$

rezultă

$$|\delta\psi\rangle = - \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{k}''} \frac{\mathcal{J}_{\mathbf{k}}(\mathbf{k}', \mathbf{k}'')}{\epsilon_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}''}} c_{\mathbf{k}, \sigma}^{d+} c_{\mathbf{k}+\mathbf{k}'-\mathbf{k}'', \sigma}^c c_{\mathbf{k}', \sigma}^v |\psi_0\rangle. \quad (\text{VIII.9.14})$$

Ținând seama de relația (VIII. 9.10) avem

$$a_{\mathbf{k}\sigma}^+ = c_{\mathbf{k}\sigma}^{d+} - \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{k}''} \frac{\mathcal{J}_{\mathbf{k}}(\mathbf{k}', \mathbf{k}'')}{\epsilon_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{k}''}} c_{\mathbf{k}', \sigma}^{d+} c_{\mathbf{k}+\mathbf{k}'-\mathbf{k}'', \sigma}^c c_{\mathbf{k}', \sigma}^v \quad (\text{VIII.9.15})$$

Avantajul introducerii operatorului de creere a cuasiparticulei constă în forma relativ simplă a energiei electronilor d în interacție cu rețeaua diamagnetică

$$\mathcal{H}_d = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\sigma}^+ a_{\mathbf{k}\sigma}. \quad (\text{VIII.9.16})$$

În acest caz, plecând de la funcții localizate, am inclus toate interacțiile cu ionii diamagnetici. Admițând o bandă d îngustă, energia acestora este aproape independentă de $\mathbf{k}$. În urma interacției cu rețeaua diamagnetică, banda d este lărgită, apărând o dependență puternică a energiei acestora, de $\mathbf{k}$.

b). Transferul electronilor d localizați

Pentru a studia interacția între electronii d localizați [97, 38] vom exprima funcțiile Bloch prin funcții Wannier localizate utilizând transformata Fourier

$$\varphi^d(\mathbf{r} - \mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}^d(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}), \quad (\text{VIII.9.17})$$

unde $\mathbf{R}$ fixează poziția ionului. Operatorii de creere și anihilare a unui electron d localizat, de spin σ , în vecinătatea ionului considerat sînt obținuți din relațiile (VII. 6.26).

Energia electronilor d în cazul unei singure benzi d are forma

$$\mathcal{H}_d = \sum_{\mathbf{R}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{R}\sigma}^+ a_{\mathbf{R}\sigma} + \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \sum_{\sigma} b_{\mathbf{R}-\mathbf{R}'} a_{\mathbf{R}\sigma}^+ a_{\mathbf{R}'\sigma}. \quad (\text{VIII.9.18})$$

Termenul al doilea nediagonal se datorește dependenței de $\mathbf{k}$ a energiei $\epsilon(\mathbf{k})$. Aceasta apare ca o consecință a interacției electronului d

cu rețeaua diamagnetică. Mărimile $b_{R-R'}$ sînt denumite *integrale de transfer* ale unui electron, determinînd trecerea unui electron d din vecinătatea unui ion R în vecinătatea ionului R' .

În cazul mai general, pentru electronii d apar 5 benzi și respectiv 5 orbitali d . Pentru a obține setul de 5 funcții localizate, sumele în (VIII.9.17) trebuie extinse la setul de 5 benzi. Cele 5 funcții de undă care rezultă, formează o reprezentare ireductibilă a grupului punctual al ionului (vezi paragraful IV. 6). În cazul simetriei cubice pot fi combinate pentru a forma seturile ireductibile uzuale date în tabela III.1.

Vom introduce indexul v pentru a caracteriza acest set de operatori cuasiparticulă. Generalizînd expresia (VIII.9.18), în hamiltonian, va apare un termen diagonal $\mathcal{H}_d^{(0)}$ și unul nediagonal $\mathcal{H}_d^{(1)}$, corespunzînd termenului al II-lea din relația (VIII.9.18) termen ce conține integrale de transfer

$$\mathcal{H}_d = \mathcal{H}_d^{(0)} + \mathcal{H}_d^{(1)} = \sum_R \sum_{\sigma} \sum_v \epsilon_v a_{Rv\sigma}^+ a_{Rv\sigma} + \sum_{R,R'} \sum_{\sigma} \sum_{v,v'} b_{R-R'}^{vv'} a_{Rv\sigma}^+ a_{R'v'\sigma}. \quad (\text{VIII.9.19})$$

Remarcăm că $a_{k\sigma}^+ |\psi\rangle$ are semnificația unui set de funcții de undă electronice reprezentînd spinii localizați ai cationilor, a căror elemente de matrice nediagonale ale hamiltonianului total sînt integralele de transfer $b_{R-R'}$.

c). Interacția cuasiparticulelor (electroni d)

Vom exprima hamiltonianul total al sistemului considerat, introducînd interacția Coulomb între electronii d . Operatorul acestei interacții este

$$\mathcal{V}_c = \frac{1}{2} \sum_{\sigma,\sigma'} \psi_{\sigma}^*(\mathbf{r}) \psi_{\sigma'}^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \psi_{\sigma}(\mathbf{r}) \psi_{\sigma'}(\mathbf{r}') dv db', \quad (\text{VIII.9.20})$$

respectiv

$$\mathcal{V}_c = \frac{1}{2} \sum_{\sigma,\sigma'} \sum_{n,n'} \sum_{k,k'} \mathcal{U}_c(nk\sigma; n'k'\sigma') c_{k\sigma}^{n+} c_{k\sigma}^n c_{k'\sigma'}^{n'+} c_{k'\sigma'}^{n'}, \quad (\text{VIII.9.21})$$

unde $\mathcal{U}_c$ este integrala Coulomb

$$\mathcal{U}_c = \int \varphi_{k\sigma}^{n*}(\mathbf{r}) \varphi_{k'\sigma'}^{n'*}(\mathbf{r}') \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \varphi_{k\sigma}^n(\mathbf{r}) \varphi_{k'\sigma'}^{n'}(\mathbf{r}') dv dv'. \quad (\text{VIII.9.22})$$

Astfel

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_R + \mathcal{H}_d^{(0)} + \mathcal{H}_d^{(1)} + \mathcal{U}_c^{RR} + \mathcal{U}_c^{RR'} + \mathcal{V}_c^{RR} + \mathcal{V}_c^{RR'}, \quad (\text{VIII.9.23})$$

unde $\mathcal{U}_c^{RR}$ și $\mathcal{U}_c^{RR'}$ reprezintă energia de interacție Coulomb între electronii d aflați pe același ion și respectiv ionii vecini, iar $\mathcal{V}_c^{RR}$ și $\mathcal{V}_c^{RR'}$ sînt energiile de schimb corespunzătoare.

Vom scrie relația (VIII.9.23) în forma

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}', \quad (\text{VIII.9.24})$$

unde

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_R + \mathcal{H}_d^{(0)} + \mathcal{U}_c^{RR} + \mathcal{U}_c^{RR'} \quad (\text{VIII.9.25})$$

reprezintă hamiltonianul principal, iar

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}_d^{(1)} + \mathcal{V}_c^{RR} + \mathcal{V}_c^{RR'} \quad (\text{VIII.9.26})$$

o perturbație la acesta.

Să analizăm hamiltonianul principal $\mathcal{H}_0$. Valorile proprii ale lui $\mathcal{H}_R$ și $\mathcal{H}_d$, oricare ar fi distribuția electronilor d sînt $\in_R$ și $N \in_d$, N fiind numărul de electroni d . Cel mai important termen al interacției Coulomb apare cînd electronii sînt situați pe același ion. Într-o primă aproximație $\mathcal{U}_c$ nu depinde de n și n' . Dependența aceasta este dată de așa numitele *integrale Slater*. Efectul lui $\mathcal{U}_c$, cînd este mare, conduce la o distribuție egală a electronilor între ioni. Considerăm ambii ioni „înconjurați” de n electroni. Notăm prin $\mathcal{U}_0$ energia de interacție Coulomb între 2 electroni pe același ion. Cînd fiecare ion este „înconjurat” de n electroni, energia coulombiană este

$$\mathcal{U}_c(n, n) = \mathcal{U}_0 n(n-1). \quad (\text{VIII.9.27})$$

Dacă are loc un transfer de electroni, unul din ioni va avea $n+1$ electroni, iar altul $n-1$. Energia de interacție este

$$\mathcal{U}_c(n+1, n-1) = \mathcal{U}_0 \left[\frac{n(n+1)}{2} + \frac{(n-1)(n-2)}{2} \right] = \mathcal{U}_c(n, n) + \mathcal{U}_0. \quad (\text{VIII.9.28})$$

Interacția Coulomb între atomi va diminua energia de excitare, care va avea o valoare situată cu $\mathcal{U}_0$ deasupra stării fundamentale. Notînd prin $\mathcal{U}'_0$ energia Coulomb a doi electroni d localizați pe doi atomi vecini

$$\mathcal{U}'_c(n+1, n-1) - \mathcal{U}'_c(n, n) = \mathcal{U}'_0[n^2 - 1 - n^2] = -\mathcal{U}'_0. \quad (\text{VIII.9.29})$$

Energia de excitare va fi: $\mathcal{U} = \mathcal{U}_0 - \mathcal{U}'_0$ unde $\mathcal{U}_0 \simeq 2,4 \cdot 10^{-18}$ Joule (~ 15 eV) iar $\mathcal{U}'_0 \simeq 0,8 \cdot 10^{-18}$ Joule (5 eV) [103].

d). *Interacții de ordin mai înalt*

d.1. Ordinul unu

În acest ordin al perturbației vor contribui interacțiile de schimb. În interiorul unui ion, interacția de schimb are forma

$$\mathcal{V}_c^{RR} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{v} \neq \mathbf{v}'} \sum_{\sigma, \sigma'} \mathcal{J}_{\mathbf{v}\mathbf{v}'} a_{\mathbf{R}\mathbf{v}\sigma}^{\dagger} a_{\mathbf{R}\mathbf{v}\sigma'}^{\dagger} a_{\mathbf{R}\mathbf{v}'\sigma} a_{\mathbf{R}\mathbf{v}'\sigma'}, \quad (\text{VIII.9.30})$$

unde $\mathcal{J}_{\mathbf{v}\mathbf{v}'}$ este integrala de schimb dată de

$$\mathcal{J}_{\mathbf{v}\mathbf{v}'} = \int \varphi_{\mathbf{v}}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{v}'}^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \varphi_{\mathbf{v}}(\mathbf{r}') \varphi_{\mathbf{v}'}(\mathbf{r}) d\mathbf{v} d\mathbf{v}'. \quad (\text{VIII.9.31})$$

Limităm discuția la subspațiul în care $a_{\uparrow}^{\dagger}a_{\uparrow} + a_{\downarrow}^{\dagger}a_{\downarrow} = 1$ deci

$$\mathcal{N}_{\uparrow} + \mathcal{N}_{\downarrow} = 1. \quad (\text{VIII.9.32})$$

În acest caz numai starea ν este ocupată de un electron. Atunci:

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_{\uparrow} - \mathcal{N}_{\downarrow} &= a_{\uparrow}^{\dagger}a_{\uparrow} - a_{\downarrow}^{\dagger}a_{\downarrow} = 2S_{\nu z}, \\ a_{\uparrow}^{\dagger}a_{\downarrow} &= S_{\nu \uparrow} = S_{\nu x} + iS_{\nu y}, \end{aligned} \quad (\text{VIII.9.33})$$

$$a_{\downarrow}^{\dagger}a_{\uparrow} = S_{\nu \downarrow} = S_{\nu x} - iS_{\nu y},$$

unde S_{ν} sînt operatorii de spin asociați cu starea ν .

Prin aranjarea termenilor în relația (VIII. 9.30) avem

$$\mathcal{V}_e^{RR} = -\frac{1}{2} \sum_R \sum_{\nu \neq \nu'} \sum_{\sigma, \sigma'} \mathcal{J}_{\nu\nu'} a_{R\nu\sigma}^{\dagger} a_{R\nu'\sigma'} a_{R\nu'\sigma}^{\dagger} a_{R\nu\sigma}. \quad (\text{VIII.9.34})$$

Deoarece operatorul din relația (VIII. 9.34) are forma:

$$\begin{aligned} \mathcal{O} &= a_{\uparrow}^{\dagger}a_{\nu'} a_{\nu'}^{\dagger}a_{\uparrow} + a_{\downarrow}^{\dagger}a_{\nu'} a_{\nu'}^{\dagger}a_{\downarrow} + \\ &+ a_{\uparrow}^{\dagger}a_{\nu'} a_{\downarrow}^{\dagger}a_{\uparrow} + a_{\downarrow}^{\dagger}a_{\nu'} a_{\uparrow}^{\dagger}a_{\downarrow}, \end{aligned} \quad (\text{VIII.9.35})$$

avem

$$\mathcal{V}_e^{RR} = -\frac{1}{2} \sum_R \sum_{\nu \neq \nu'} \mathcal{J}_{\nu\nu'} (1/2 + 2S_{\nu}S_{\nu'}). \quad (\text{VIII.9.36})$$

Această interacție va ridica degenerarea orientării relative a spinilor în cationi, în acord cu regula lui Hund. $\mathcal{J}_{\nu\nu'}$ fiind pozitiv, energia potențială (VIII. 9.36) conduce la o aranjare feromagnetică a spinilor electronilor localizați pe același ion (*superschimb potențial*).

d.2. În ordinul doi

În acest ordin apar interacții între ionii situați în pozițiile R și R' , cu trecerea prin starea intermediară polară, corespunzînd transferului unui electron de la un ion la altul. Interacția $\mathcal{U}_e^{RR'}$ (repulsivă) a electronilor pe același ion împiedică ocuparea permanentă a stărilor ionizate conferind substanței caracterul de izolator. Prin ocuparea în mod virtual (într-o măsură mică) stări ionizate legate la starea fundamentală prin integralele de transfer b , sistemul poate cîștiga energie. La aceasta pot contribui însă numai stările ionizate în care transferul electronului are loc la stare goală (ν, σ), deoarece integralele de transfer b , transferă electronul fără modificarea orientării spinului. Astfel rezultă un cîștig de energie numai în cazul cînd spinul electronului vecin are o dispunere antiparalelă (deci un *efect antiferomagnetic*).

Vom exprima la început această interacție în cazul unui orbital pe spin, extinzînd-o apoi discuția la cazul mai general. Toate stările degenerate în multiplicitatea stării fundamentale au un electron pe ion, iar stările excitate avînd un electron transferat, au energia $\mathcal{U}$. Între oricare pereche de ioni la distanța $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$ va opera integrala de transfer $b_{\mathbf{R}-\mathbf{R}'}$. Acesta trebuie să acționeze de două ori pentru a reduce starea la una corespunzînd multiplicității fundamentale. Astfel modificarea energiei în ordinul doi, produsă de elementele nediagonale ale lui $\mathcal{H}_d$ este

$$\Delta E_2 = - \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'} \sum_{\sigma, \sigma'} \frac{|b_{\mathbf{R}-\mathbf{R}'}|^2}{\mathcal{U}} a_{\mathbf{R}\sigma}^+ a_{\mathbf{R}'\sigma'} a_{\mathbf{R}'\sigma}^+ a_{\mathbf{R}\sigma'}. \quad (\text{VIII.9.37})$$

Relația (VIII. 9.37) poate fi explicitată cînd în stările fundamentale avem ocupat un orbital pe ion. În acest caz rămîn valabile relațiile (VIII.9.37). Deci

$$\begin{aligned} & a_{\mathbf{R}\uparrow}^+ a_{\mathbf{R}'\uparrow} a_{\mathbf{R}'\downarrow}^+ a_{\mathbf{R}\downarrow} + a_{\mathbf{R}\downarrow}^+ a_{\mathbf{R}'\downarrow} a_{\mathbf{R}'\uparrow}^+ a_{\mathbf{R}\uparrow} = \\ &= \frac{1}{2} [\mathcal{N}_{\mathbf{R}\uparrow} (\mathcal{N}_{\mathbf{R}\downarrow} + 1 - \mathcal{N}_{\mathbf{R}'\uparrow}) + \mathcal{N}_{\mathbf{R}\downarrow} (\mathcal{N}_{\mathbf{R}'\uparrow} + 1 - \mathcal{N}_{\mathbf{R}'\downarrow})] = \\ &= \frac{1}{2} [1 - (\mathcal{N}_{\mathbf{R}\downarrow} - \mathcal{N}_{\mathbf{R}\uparrow})(\mathcal{N}_{\mathbf{R}'\uparrow} - \mathcal{N}_{\mathbf{R}'\downarrow})] = \frac{1}{2} - 2S_{\mathbf{R}x}S_{\mathbf{R}'x}. \quad (\text{VIII.9.38}) \end{aligned}$$

Termenul constant din relația (VIII. 9.38) are semn opus celui dat de (VIII. 9.36). Avem de asemenea

$$\begin{aligned} & a_{\mathbf{R}\uparrow}^+ a_{\mathbf{R}'\uparrow} a_{\mathbf{R}'\downarrow}^+ a_{\mathbf{R}\downarrow} + a_{\mathbf{R}\downarrow}^+ a_{\mathbf{R}'\downarrow} a_{\mathbf{R}'\uparrow}^+ a_{\mathbf{R}\uparrow} = \\ &= (S_{\mathbf{R}x} + iS_{\mathbf{R}y})(S_{\mathbf{R}'x} - iS_{\mathbf{R}'y}) - (S_{\mathbf{R}x} - iS_{\mathbf{R}y})(S_{\mathbf{R}'x} + iS_{\mathbf{R}'y}) = \\ &= -2S_{\mathbf{R}x}S_{\mathbf{R}'x} - 2S_{\mathbf{R}y}S_{\mathbf{R}'y}. \quad (\text{VIII.9.39}) \end{aligned}$$

În acest caz

$$\Delta E_2 = \text{const.} + \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'} \frac{2|b_{\mathbf{R}-\mathbf{R}'}|^2}{\mathcal{U}} S_{\mathbf{R}}S_{\mathbf{R}'}. \quad (\text{VIII.9.40})$$

Efectul analizat reprezintă un schimb *antiferomagnetic* caracterizat prin o integrală de schimb efectivă

$$\mathcal{J}_{\mathbf{R}-\mathbf{R}'} = \frac{2|b_{\mathbf{R}-\mathbf{R}'}|^2}{\mathcal{U}}. \quad (\text{VIII.9.41})$$

Integrala de schimb efectivă a fost estimată de Anderson [96] la valori cuprinse între $(3 \cdot 10^{-21} \div 1 \cdot 10^{-20})$ Joule ($1/50 \div 1/10$ eV). În situația mai generală cînd avem 5 benzi d vor exista mai multe integrale de

schimb de tipul (VIII. 9.41) între orbitali ocupați, $b_{R-R'}^{vv'}$. În plus vor mai apare și termenii de schimb nediagonali de forma

$$\sum_{\sigma, \sigma'} \frac{b_{R-R'}^{vv'} b_{R-R'}^{vv'}}{U} a_{Rv\sigma}^+ a_{Rv'\sigma'} a_{R'v'\sigma}^+ a_{R'v\sigma'} \quad (\text{VIII.9.42})$$

sau chiar de forme mai complicate. Acești termeni nediagonali vor lega în mod obișnuit stări mai înalte decât cele fundamentale prin energiile câmpului cristalin. Efectul analizat mai sus reprezintă *superschimbul cinetic*.

d. 3. În ordinul trei

În acest ordin al perturbației își dau contribuție în principal interacțiile de schimb în interiorul ionului legate de transferul electronului. Astfel în electron (R, v) este transferat în starea (R', v'); electronul în starea (R', v') interacționând cu un alt electron (R', v'') ce aparține aceluiași atom. În final electronul (R', v') este din nou transferat în starea (R, v) [38]. Energia de interacție, în ordinul 3 este dată de

$$\Delta \epsilon_3 = \sum_{R, R'} \sum_{\sigma, \sigma', \sigma'', \sigma'''} \sum_{v, v', v''} \mathcal{J}_{vv''} \frac{|b_{R-R'}^{vv'}|^2}{U^2} \times \\ \times a_{Rv\sigma}^+ a_{R'v'\sigma'} a_{R'v''\sigma''}^+ a_{R'v'\sigma''}^+ a_{R'v''\sigma''} a_{R'v'\sigma'} a_{R'v'\sigma'}^+ a_{Rv\sigma} \quad (\text{VIII.9.43})$$

Ținând seama de relațiile (VIII. 9.38) — (VIII. 9.39) aceasta poate fi scrisă în forma

$$\Delta \epsilon_3 = -2 \sum_{R, R'} \sum_{v, v', v''} \mathcal{J}_{vv''} \frac{|b_{R-R'}^{vv'}|^2}{U^2} [(1 - \mathcal{N}_{R'v'}) S_{Rv} S_{R'v''} - \mathcal{N}_{R'v'} S_{Rv} S_{R'v'}]. \quad (\text{VIII.9.44})$$

Dacă starea v' este goală $\mathcal{N}_{R'v'} = a_{Rv} a_{R'v'}^+ = 1$ și apare o interacție *feromagnetică*. Dacă v' conține un electron și starea v'' nu e goală, cuplajul este *antiferomagnetic*. Interacția de mai sus poate fi scrisă în forma $\mathcal{J}_{R-R'} S_R S_{R'}$. Mărimea efectului de schimb analizat este de $\mathcal{J}_{vv''}/U$ ori mai mic ca interacția de schimb în ordinul doi (deci cu aproximativ un ordin de mărime).

e) Schimbul direct

Acest efect apare ca rezultat al interacțiilor Coulomb (repulsive) ca urmare a acoperirii funcțiilor de undă și reprezintă un schimb direct. Energia corespunzătoare este

$$\epsilon_s = \frac{1}{2} \sum_{R, R'} \sum_{\sigma, \sigma'} \sum_{v, v'} \mathcal{J}_{R-R'}^{vv'} a_{R\sigma}^+ a_{R'\sigma'}^+ a_{R'\sigma} a_{R\sigma'} a_{R\sigma}^+ a_{R'\sigma'} \quad (\text{VIII.9.45})$$

unde

$$\mathcal{J}_{R-R'}^{vv'} = \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \varphi_v^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \varphi_{v'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_{v'}^*(\mathbf{r}' - \mathbf{R}') \varphi_v(\mathbf{r}' - \mathbf{R}). \quad (\text{VIII.9.46})$$

Integrala de schimb este întotdeauna pozitivă. De obicei este mai mică cu un ordin de mărime ca cea caracterizând superschimbul. Aceste interacții pot fi estimate presupunând că acoperirea funcțiilor de undă a cuasiparticulelor vecine are loc în întregime pe ionul diamagnetic. Să notăm prin ε gradul de acoperire

$$\varphi_v \simeq \psi_a - \varepsilon \psi_p(O^{2-}). \quad (\text{VIII.9.47})$$

Astfel fiecare φ_v în (VIII. 9.46) trebuie să fie de ordinul lui ε , deoarece acestea reprezintă amplitudinea în regiunea de acoperire. Exceptând factorul ε , expresia (VIII. 9.46) este de ordinul de mărime al integralei de schimb atomice $\mathcal{J}_{at}$ pe ionul O^{2-} , deci aproximativ $2 \cdot 10^{-19}$ Joule.

Expresia în b_{R-R}^{vv} , conține ε^2 și este, exceptând acest factor, de ordinul de mărime a energiei unui electron ϵ_T sau a energiei de interacție între ionul O^{2-} și potențialul unui electron. În general valorile acestui termen sînt de aproximativ $2,2 \cdot 10^{-18}$ Joule; mai mare deci cu un ordin de mărime ca integrala de schimb atomică. Interacția Coulomb $\mathcal{U}$ între electroni, în mod obișnuit, este intermediară între valoarea acestui termen și cea corespunzătoare integralei de schimb.

$$b^2/\mathcal{U} \simeq \varepsilon^4 \epsilon_T^2/\mathcal{U} \gg \varepsilon^4 \mathcal{J}_{at} \quad (\text{VIII.9.48})$$

Energia $\Delta\epsilon_3$ este de ordinul de mărime $b^2/\mathcal{U} \times \mathcal{J}_{at}/\mathcal{U}$ deci ne așteptăm să fie ușor mai mare ca și contribuția schimbului direct. Relația (VIII. 9.45) exprimă schimbul direct cu partea transferată a funcției de undă, astfel că expresia (VIII. 9.45) reprezintă o contribuție complementară a aceluiași efect și anume schimbul direct cu funcția de undă, ce se acoperă neortogonal.

În analiză pot fi considerate, și efecte de ordin mai înalt al interacției, cuplind grupuri de 3 electroni etc. Aceste interacții sînt însă mult mai mici comparativ cu efectele analizate mai sus. Anderson [97] discută de asemenea și interacția de schimb a unui spin cu polarizarea de spin a vecinilor, într-un mod analog cu cel folosit în descrierea interacțiilor RKKY. Temperaturile Néel calculate în acest model sînt în concordanță satisfăcătoare cu datele experimentale.

VIII.9.2. Dezvoltări recente ale modelelor de superschimb

Pentru început vom căuta să generalizăm analiza făcută mai sus. Vom presupune că, experimental, putem separa efectele de superschimb de alte tipuri de interacții pereche [104]. Aceste efecte pot fi analizate în trei etape [101];

a. Plecînd de la considerații generale ca simetria și numărul de electroni implicați în interacție, se formulează scheme de parametrizare a hamiltonianului efectiv pentru ca acesta să fie independent de natura detaliată a procesului fizic considerat. Se obține astfel o formă generală pentru interacția de schimb anizotropă [105, 106].

b. Făcînd anumite presupuneri privind natura proceselor fizice, se parametrizează modelul în scopul reducerii numărului de parametri fenomenologici ai hamiltonianului. Putem astfel distinge două tipuri de modele [101]. *Modelele euristice* leagă procesele de schimb de alte mărimi obser-

vabile și *modele fenomenologice* ce reduc numărul de parametri folosiți la fitarea datelor experimentale.

c. Se fac calcule (la început) complete prin care toți parametrii sînt obținuți din ecuația Schrödinger.

Unele aspecte ale problematicei de mai sus sînt analizate în lucrări de sinteză [101, 107, 108].

Anderson [97] dă contribuțiile conceptuale cele mai importante la dezvoltarea superschimbului. Modelul permite, calitativ, înțelegerea interacțiilor de superschimb pentru electronii 3d. Totuși acest formalism nu este utilizat în forma completă ca urmare a complicațiilor ce apar în obținerea funcțiilor Wannier. Dacă ca set de bază în teoria perturbațiilor se folosesc orbitali atomici (în loc de funcții Wannier), contribuțiile la superschimb apar numai în termenii de ordin mai înalt. Cu toate acestea este tentant de a pleca de la orbitali atomici în măsura în care aceștia pot fi determinați cu suficientă acuratețe. Majoritatea studiilor *ab initio* sînt formulate în sensul de mai sus evidențiindu-se [109] că în acest mod calculul interacției configurației poate fi legat de modelul Anderson. Huang și Orbach [110, 111] pleacă de la un model simplificat considerînd un sistem cu orbitali atomici și doar trei ioni. O discuție critică asupra acestor modele de superschimb este dată de Van Kalkeren și colab [102].

O direcție de dezvoltare a modelelor de superschimb pentru ionii 3d o constituie folosirea *calculelor de bandă*. Astfel, Mattheiss [112] discută relația între contribuția schimbului cinetic Anderson și structura de bandă. Elementele de matrice, implicate în formalismul Anderson pot fi obținute direct din energiile benzii printr-o metodă de transformare [113] constituind o alternativă pentru metoda „aglomerărilor”, în calculul parametrilor interacției de superschimb. Schimbul potențial nu poate fi însă obținut direct din benzile de energie și ca atare trebuie determinat în mod independent. Tehnica de transformare folosită în obținerea elementelor de matrice din energiile benzii poate fi utilizată la determinarea integralelor Coulomb [114].

În presupunerea că interacția poate fi factorizată se poate realiza o reducere considerabilă în numărul parametrilor superschimbului anizotrop [106].

Dacă unii liganzi mediază interacția în sistemul real, rezultatul final se poate obține sumînd după toate căile după care au loc interacțiile. Contribuțiile la superschimb sînt produse prin toate căile *circulare* incluzînd amîndoi ionii ce interacționează, nu însă prin căile *liniare* între aceștia. Acest fapt sugerează posibilitatea de a dezvolta *modele* implicînd *căi* ale interacțiilor în care interacția totală este exprimată ca o sumă de produse a termenilor ce corespund la interacțiile ion-ion [115]. Modelele din această categorie au o valoare euristică considerabilă prin aceea că pot fi legate de mărimile folosite în analiza cîmpului cristalin cît și alte interacții metal-ligand [116]. Modul de suprapunere a diferitelor contribuții ale căilor la superschimb este analog cu modelul superpoziției folosit în teoria cîmpului cristalin [117].

Prezentăm mai jos, comparativ, rezultatele obținute folosind un model ce implică *căi* de interacție și respectiv calculele de bandă ale elementelor de matrice ale funcției Wannier 3d pentru configurația de 90° metal-ligand-metal în NiO (10^{-2} Ryd). S-au folosit 5 parametri corespun-

zător la interacțiile ligand (100) de tip $2p\sigma$, $2p\pi$ și $2s$ și interacțiile $d\sigma$ și $d\pi$ între stările $3d$ ale Ni^{2+} în configurația $(1/2, 1/2, 0)$ [101].

	stări e_g			stări t_{2g}	
Banda	-0,36	-0,66	0,69	0,06	-2,52
Model ce implică căi de interacție	-0,21	-0,51	0,69	-0,01	-2,52

Se pare că modelele implicând căi ale interacției permit introducerea unui număr prea mare de parametri pentru a putea fi utilizați în analiza fenomenologică a datelor.

Recent s-a analizat dependența de distanță a interacțiilor de superschimb în cazul ionilor de tranziție $3d$ [118, 119]. Datele experimentale nu sînt suficient de precise pentru a putea evalua avantajele relative ale acestor modele.

Problema superschimbului în sisteme implicând ioni ai pămînturilor-rare este discutată de Newman [101].

Modelele ce descriu interacțiile de superschimb între ionii cu electronii nepereche poate fi extins, în acord cu evidența experimentală [120], la molecule și compuși moleculari ca de exemplu în $Cu_2(CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$ în care perechile de Cu, în cristal, sînt izolate. Cuplajul de schimb a fost observat într-un număr mare de molecule și complecși [102, 121–123]. Constantele de cuplaj au valori cuprinse între $(-350 \sim +125)K$. Marea majoritate a compușilor magnetici, la $T \rightarrow 0$ sînt antiferomagnetici deși s-a observat și un feromagnetism (slab) [124, 102].

Pentru a justifica datele experimentale s-au dezvoltat modelele de superschimb implicînd descrierea prin *orbitali moleculari*. Sistemele analizate constau din doi atomi sau cationi paramagnetici și unul sau mai mulți liganzi diamagnetici. Diferența principală în acest caz față de modelul Anderson constă în faptul că sistemul este de dimensiuni moleculare. Modelele dezvoltate conduc la expresii formale pentru constanta de cuplaj în funcție de energiile orbitalului molecular [125, 126]. O analiză comparativă a prezicerilor diferitelor modele este dată de Van Kalkeren și colab. [102].

VIII.10. Antiferomagnetismul în modelul $s-d(f)$

Interacțiile de schimb RKKY [127] descriu comportarea magnetică a momentelor localizate în matricei metalice. În acest model, momentul localizat polarizează electronii de conducție, prin intermediul cărora interacționează cu momentele magnetice localizate ale altor ioni. Modelul (vezi paragraful VII. 9) în forma uzuală se bazează pe două ipoteze simplificatoare : (a) electronii de conducție sînt perfect liberi ; (b) în mod curent se presupune că integrala de schimb $\mathcal{J}_{sf}$ este constantă. Acest model „clasic” constituie numai o primă aproximație în analiza interacțiilor magnetice. Modelul a fost dezvoltat pentru a lua în considerare forme reale ale benzilor de energie ale electronilor de conducție, distribuțiile electronice reale ale ionilor ce au momente magnetice localizate, considerînd în același timp și dependența de q a interacției de schimb $\mathcal{J}_{RR}$.

Ca o continuare a discuției prezentate în paragraful VII. 9 vom analiza folosind modelul $s - d$, structurile antiferomagnetice. Ne propunem să calculăm $\mathcal{J}_{RR'}(\mathbf{Q})$, unde $\mathbf{Q}$ este vectorul de propagare caracterizând această structură. Expresia lui $\mathcal{J}_{RR'}(\mathbf{Q})$, poate fi obținută [128] ca o generalizare a relației (VII. 9.27). Dacă se presupune că integrala de schimb este dependentă de q , pentru un feromagnet (cu vectorul de propagare $\mathbf{Q}=0$), avem

$$\mathcal{J}_{RR'}(\mathbf{Q}=0) = \frac{\eta(\epsilon_F)}{4} \sum_{q,n} \frac{1}{N} \mathcal{J}^2(q) H(q) \exp(iq\mathbf{R}_n) =$$

$$= \frac{\eta(\epsilon_F)}{4} \left[\sum_{\mathbf{K}} \mathcal{J}^2(\mathbf{K}) H(\mathbf{K}) S(\mathbf{K}) - \frac{1}{N} \sum_q \mathcal{J}^2(q) H(q) \right], \quad (\text{VIII.10.1})$$

unde $\mathbf{K}$ este un vector al relației reciproce și $S(\mathbf{K}) = \sum_n \exp(i\mathbf{K}\mathbf{R}_n)$. Pentru o structură antiferomagnetică, introducând vectorul de propagare $\mathbf{Q} \neq 0$, relația (VIII. 10.1) devine

$$\mathcal{J}_{RR'}(\mathbf{Q}) =$$

$$= \frac{\eta(\epsilon_F)}{4} \left[\sum_{\mathbf{K}} \mathcal{J}^2(\mathbf{K} + \mathbf{Q}) H(\mathbf{K} + \mathbf{Q}) S(\mathbf{K}) - \frac{1}{N} \sum_q \mathcal{J}^2(q) H(q) \right]. \quad (\text{VIII.10.2})$$

Sakurai și colab. [128] au calculat $\mathcal{J}_{RR'}(\mathbf{Q})$ pentru structuri antiferomagnetice cs ($\pi 00$); ($\pi\pi 0$) și ($\pi\pi\pi$) în care spinii sînt cuplați feromagnetic în straturile paralele la planele (100) (110) și (111); direcția fiecărui moment în aceste straturi are sens opus cu cel al momentului din stratul vecin. S-au considerat două cazuri: (a) $\mathcal{J}(q)$ este constant; (b) $\mathcal{J}(q)$ este dat de relația (VII. 9.31).

Valorile calculate $\mathcal{J}(\mathbf{Q})/\mathcal{J}_i^2 a^2$ funcție de $k = 2\pi/a$ și respectiv numărul de electroni de conducție, n_e , pentru structura cristalină cs sînt reprezentate în figura VIII. 20. Structura magnetică stabilă (pentru o valoare k_F

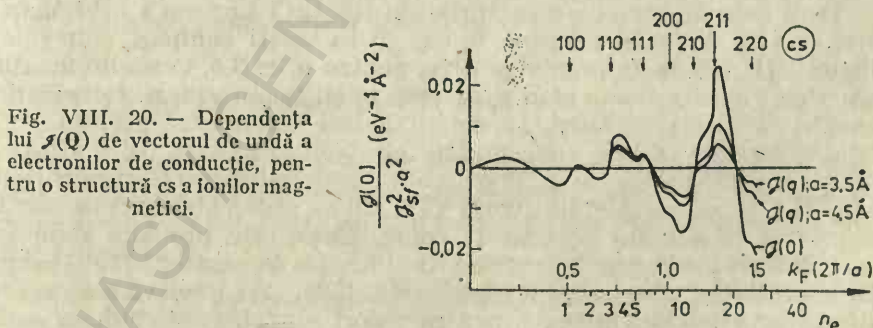


Fig. VIII. 20. — Dependența lui $\mathcal{J}(\mathbf{Q})$ de vectorul de undă a electronilor de conducție, pentru o structură cs a ionilor magnetici.

dată); corespunde situației când $|\mathcal{J}(\mathbf{Q})|$ este maxim. Pentru valori mici k_F , uzuale însă, structura feromagnetică este cea mai stabilă (fig. VIII.20). Când k_F crește peste valoarea πa ($001/2$) este favorizată structura antiferomagnetică ($\pi 00$) etc. Stabilitatea relativă a structurilor este aproximativ

aceeași fie că folosim pe $\mathcal{J}(q)$ sau $\mathcal{J}(0)$, în măsura în care $\mathcal{J}(q)$ nu descrește prea rapid. Dacă $2k_F$ este egal cu $K + Q$ amplitudinea curbelor crește rapid și derivata tinde la infinit. Dacă $2k_F$ trece prin $K + Q$ există un număr mare de electroni de conducție cu vector de undă egal cu $K + Q$ favorizând stabilizarea structurii antiferomagnetice cu vectorul de propagare Q .

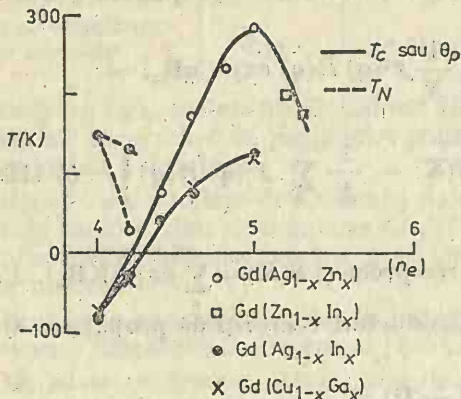


Fig. VIII. 21. — Dependenta de numărul de electroni a temperaturilor de tranziție, la compuşii gadoliniului avind o structură cristalină de tip CsCl.

Să analizăm comportarea magnetică a compuşilor intermetalici ai gadoliniului avind structura de tip CsCl și anume: $Gd(Ag_{1-x}In_x)$ [129] $Gd(Ag_{1-x}Zn_x)$ [130], $Gd(Zn_{1-x}In_x)$ [130] și $Gd(Cu_{1-x}Ga_x)$ [131]. Numărul de electroni de conducție pe celula unitate este $n_e = 4$ la $GdCu$, $n_e = 5$ la $GdZn$ și $n_e = 6$ la $GdIn$. O sinteză cu valorile temperaturilor Curie, respectiv temperaturile Néel este prezentă în figura VIII.21. În cazul sistemului $Gd(Ag_{1-x}Zn_x)$, odată cu creșterea numărului de electroni de conducție n_e , ordinea antiferomagnetică se modifică în ordine feromagnetică. Temperatura Curie T_c (ce reflectă interacțiile în sistem), este maximă pentru compusul $GdZn$. Compușii $Gd(Ag_{1-x}In_x)$ și $Gd(Cu_{1-x}Ga_x)$ au comportări magnetice asemănătoare. Valorile mai mici T_c în aceste cazuri pot fi corelate cu scăderea drumului liber mijlociu, rezultat al sarcinilor diferite ale celor două tipuri de ioni (+1 și +3) distribuite aleator în pozițiile ocupate de ioni nemagnetici.

Ionii de gadolinu în structurile de tip CsCl formează o structură cubică simplă. Valorile maxime θ_p sau T_c în acești compuşii, corespund în figura VIII. 20, la un maxim pozitiv, pentru $n_e \approx 3,5$. Celelalte maxime pozitive sînt localizate la valori n_e fie prea mici, fie prea mari. Considerînd un model de electroni liberi, suprafața Fermi traversează granița zonei (110) a structurii cs la o concentrație electronică situată între $GdAg$ și $GdZn$. Din compararea lui T_N în regiunile cu concentrație electronică mică (fig. VIII. 21) cu curbele din figura VIII. 20 se vede că structura antiferomagnetică în această regiune de concentrație este probabil structura $(\pi\pi0)$. Măsurătorile experimentale prin difracție de neutroni [132] asupra sistemului $Tb(Cu_{1-x}Zn_x)$, sistem similar cu $Gd(Cu_{1-x}Zn_x)$, relevă o structură antiferomagnetică de tip $(\pi\pi0)$, pentru valori x mici, verificîndu-se astfel modelul.

Deși modelul RKKY, calitativ, justifică datele experimentale, valorile n_e evidențiate în figura VIII. 20 ($n_e = 3,5$) sînt mai mici ca acelea la care apare un maxim în T_c ($n_e \approx 5$) în ipoteza că toți electronii de valență contribuie la banda de conducție. Pe de altă parte tranziția de la fero-

antiferomagnetism apare la $n_e=3$, în timp ce în figură VIII 21 aceasta corespunde la $Gd(\Delta g_{0,9}, In_{0,1})$ deci lângă $n_e=4,2$. Aceste diferențe nu pot fi justificate în modelul RKKY, chiar dacă luăm în considerare dependența de q a lui $\mathcal{J}(q)$. Probabil că structura benzii reale diferă de cea caracteristică modelului de electroni liberi și ca atare deviațiile observate pot fi atribuite acestei simplificări introduse de model. Ca urmare vectorul de undă Fermi a sistemului, diferă de cel caracteristic unui model de electroni liberi [131—133]; structura benzilor de energie nu mai este parabolică [134].

Nu vom intra în detalii privind studiul ordinii antiferomagnetice în modelul $s - d(f)$. Menționăm tehnica descrisă de Shimada și Hacker [135] pentru evaluarea parametrului de schimb $\mathcal{J}(0)$ la un antiferomagnet cu două subrețele.

VIII. 11. Modele de bandă ale antiferomagnetismului

În paragraful VII. 10 am analizat modelele de bandă folosite în analiza proprietăților materialelor feromagnetice. Ca o continuare a discuției ne propunem să trecem în revistă, folosind această descriere, comportarea materialelor antiferomagnetice. Primele studii privind antiferomagnetismul în model de bandă sînt legate, în principal, de analiza comportării magnetice a cromului. După ce Shull și Wilkinson [41] au evidențiat că sub T_N cromul metalic este ordonat antiferomagnetic, un număr însemnat de cercetări experimentale, au încercat să elucideze acest tip de comportare. Experiențele de difracție de neutroni pe monocristale de Cr [136—140] evidențiază că structura cromului se deosebește doar puțin de cea a unui antiferomagnet clasic; momentele atomilor situați în colțurile celulei cfc, diferă doar ușor de cele ale atomilor ocupînd centrul cubului.

O comportarea antiferomagnetică a fost observată și la alte metale și aliaje de tranziție $3d$ ca: γFe , $\gamma Fe-Mn$, $Fe-Ni-Mn$, $Fe-Co-Mn$, $Fe-(Pt, Ir, Re)$ etc. Asano și Yamashita [141], studiind în modelul de bandă stabilitatea relativă a stărilor fero- și antiferomagnetice, evidențiază că atunci cînd se consideră structuri de benzi reale, în metale și aliaje de tranziție cfc, structura antiferomagnetică este stabilă pentru un număr de electroni ($3d + 4s$), $7 < n_e < 8$. În aceste situații pare justificată [141—144] folosirea modelului de bandă în descrierea Stoner.

VIII. 11.1. Unde de densitate de spin

Overhauser [145] a sugerat un model al antiferomagnetismului itinerant, bazat pe efectele mai multor corpuri ale gazului electronic. Acestea se manifestă ca o polarizare de spin periodică sau undă de densitate de spin (UDS) descrisă de

$$P(r) = P(q) \cos(qr), \quad (\text{VIII. 11.1})$$

unde q caracterizează periodicitatea rețelei magnetice (paragraful IV. 3).

Mărimea P poate avea orientări arbitrare față de q , care la rîndul lui poate lua valori arbitrare. O asemenea undă de densitate de spin conduce la amestecul stărilor k și $k + q$ și în consecință la apariția unor benzi de energie interzise, pentru valori k pentru care $|k| = |k + q|$. Pe aceas-

stă cale se obține [145] o ecuație integrală pentru benzile de energie interzise. În modelul implicând electroni liberi tridimensionali, nu apar UDS coerente [146] deoarece nu există arii netede ale suprafeței Fermi, separate printr-un vector constant q al rețelei magnetice. În cazul electronilor d , pot exista secțiuni netede (fig. VIII. 22), ale suprafeței Fermi și în consecință starea UDS devine posibilă. Penn [147] a considerat un model cu o

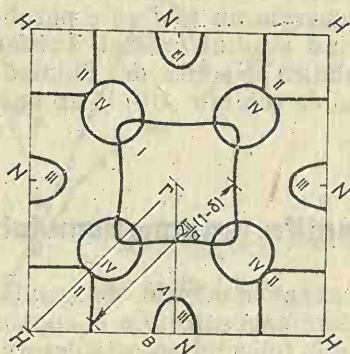


Fig. VIII. 22. — Secțiune prin suprafața Fermi a cromului în planul (100)

singură bandă de electroni, legați puternic, în care atât concentrația electronică cât și interacția Coulomb intraatomică sînt parametri variabili. Într-un domeniu dat de concentrații electronice și mărimi ale interacțiilor de schimb, aproximația Hartree-Fock conduce la o UDS antiferomagnetică.

O situație asemănătoare poate să apară și în crom, complexitatea problemei fiind însă mai mare. Suprafața Fermi a cromului paramagnetic a fost calculată de Lomer [148] și Loucks [149]. Aceasta prezintă porțiuni netede, separate prin vectorul q , ce are o valoare aproape constantă (fig. VIII. 22). Aceste porțiuni corespund, în principal electronilor cu caracter d . Benzi interzise de energie apar pentru planele de difracție Bragg, definite prin ecuația generală

$$|k| = |k + K + nq|, \quad (\text{VIII. 11.2})$$

unde K este un vector arbitrar al rețelei reciproce iar n un număr întreg. Ecuația (VIII. 11.2) are mai multe soluții comparativ cu ecuația corespunzătoare în cazul paramagnetic ($q = 0$). Ca o consecință, în starea ordonată magnetic, apar mai multe benzi de energie interzise, conducînd la modificări în forma suprafeței Fermi. Efectele mai multor corpuri sînt astfel importante în cazul antiferomagnetismului. Dacă structura magnetică și cea cristalină sînt compatibile atunci $q = \frac{K_l}{l}$, unde K_l este un vector al

rețelei reciproce și l un număr întreg. În acest caz putem defini o periodicitate fundamentală corespunzătoare celor două structuri.

În cazul cromului se arată însă [138, 139] că

$$q = \frac{1}{2} K_0 (1 - \delta), \quad (\text{VIII. 11.3})$$

unde K_0 este cel mai mic vector al rețelei reciproce de tipul [100] și $\delta \ll 1$. Mărimea δ depinde de temperatură și ia valori cuprinse între $\delta \approx 0,05$ la tem-

peraturii foarte joase și $\delta \simeq 0,035$ în apropiere de temperatura Néel ($T_N = 312$ K). Peste o temperatură de tranziție $T_s = 115$ K, magnetizarea este polarizată perpendicular la q , iar pentru $T < T_s$ polarizarea este longitudinală, deci paralelă la q . Temperatura T_s este denumită temperatura *inversării de spin*. Deși lungimea de undă a modulării, se modifică într-o oarecare măsură cu temperatura, nu este mult diferită de parametrul rețelei cubice, a , astfel încît q este apropiat de $2\pi/a$. Într-un cristal microscopic, s-a arătat că vectorii de undă sînt dispuși în lungul celor trei laturi ale cubului [150], dar aceasta pare consecința orientării în mod aleator a unui număr mare de domenii. Studiul cromului foarte pur, fără tensiuni, evidențiază că tranziția la temperatura Néel este de speța întii [151]. Rezultatele experimentale obținute prin împrăștiere de neutroni arată că la $T > T_N$ nu apar momente localizate [152]. În consecință, starea antiferomagnetică în crom depinde în mod sensibil, de structura de bandă [153].

Unda de densitate de spin, reprezintă deci o stare în care densitatea de spin oscilează în spațiu, cu o perioadă descrisă printr-un vector de undă q , care poate fi *comensurabil* ($q = 2\pi/a$) sau *incomensurabil* ($q \neq 2\pi/a$) cu rețeaua. Descrierea teoretică a unei de densitate de spin, reliefează păreri diferite [154]. Slater [155] a propus un model cu două subrețele, model dezvoltat ulterior de Matsubara [156] și Des Cloiseaux [157]. Modelul consideră perechi de electroni avînd același spin, cîte unul pentru fiecare subrețea. Această descriere este valabilă numai în cazul mai simplu al modelului cu două subrețele comensurabile. Overhauser [145] și Fedders și Martin [158] au dezvoltat un model aparent diferit, cu perechi de *spini opuși* pentru un caz mai general al structurii de spin *incomensurabile*. O a treia școală [159] alege o axă de cuantificare diferită pentru fiecare poziție.

Young [154] evidențiază că în cazul unei de densitate de spin comensurabilă, implicînd un moment rezultat nul, aranjarea în perechi de spini opuși apare ca o complicație neesențială, care deseori „maschează” perechea reală de electronii de vector de undă k în zona Brillouin redusă și respectiv $k + q$ în afara acelei zone. Această cuplare conduce în mod natural la o ordonare antiferomagnetică.

Fedders și Martin [158] în analiza unei de densitate de spin, au utilizat un model simplificat de bandă, în formă de „cuib” (fig. VIII. 22). În acest model benzile de energie ale cromului, în starea paramagnetică, au fost approximate prin banda electronului și respectiv banda găurii, a căror suprafețe Fermi sînt sfere ce au aceeași rază, separate prin vectorul de undă q al UDS. Potențialul de schimb al UDS leagă numai două funcții Bloch în starea paramagnetică, ai căror vectori de undă sînt separați prin q . Banda de energie interzisă este construită numai la E_F și deci ar apare un vîrf ascuțit în absorbția optică, la o energie a fotonilor corespunzătoare acesteia. Prima observație a unui asemenea vîrf de absorbție a fost făcută de Barker și colab. [160—162]. Aceștia au calculat spectrul de absorbție utilizînd modelul de bandă în formă de „cuib”. Dependența de temperatură a spectrelor de absorbție, obținute în modelul considerat, concordă cu rezultatele experimentale. Totuși acest model reprezintă o simplificare a structurii de benzi reale a cromului. Calculul structurii de benzi în cromul aflat în stare paramagnetică, a evidențiat că suprafețele Fermi corespunzătoare electronului și respectiv găurii, au o formă aproximativ octaedrică și diferă ca dimensiuni [149, 151, 163].

Multe din calcule consideră că forma de „cuib” a benzii este esențială în ordonarea antiferomagnetică [164—167]. Ca urmare, trăsăturile specifice ale suprafeței Fermi ale cromului în stare paramagnetică sînt acelea

care conduc la o instabilitate și deci la apariția stării fundamentale antiferomagnetice.

În acord cu măsurătorile prin difracție de neutroni [151, 168—170] structura de spin a aliajelor Cr—Mn, se modifică brusc de la o undă de spin incomensurabilă (UDSi) la o undă de densitate de spin comensurabilă (UDSc), atunci când concentrația de mangan depășește o valoare critică c_1 . Această tranziție de fază este denumită *tranziție comensurabilă-incomensurabilă* (tranziție C—I). Valoarea lui c_1 este 1,5% at Mn la $T = 0$ K, în timp ce la temperatura Néel este de 0,5% at Mn. Pentru temperaturi intermediare concentrația critică c_1 se modifică aproape liniar cu temperatura. Astfel pentru o anumită concentrație în Mn, UDSc este stabilă peste temperatura T_{c1} , la care apare tranziția C—I. Sub T_{c1} , tranziția C—I este de ordinul unu.

Lomer [144] a subliniat că UDS în crom și aliajele acestuia, este stabilizată, în principal, prin cuplajul de schimb între suprafața Fermi a unui electron la centrul zonei Brillouin și suprafața Fermi a găurii în jurul colțului $\langle 100 \rangle$ a zonei Brillouin, amândouă suprafețele Fermi având o formă aproape octaedrică. Falicov și Penn [171] sînt primii care prezic că tranziția C—I, la temperatura $T = 0$ K este cauzată de modificarea suprafețelor Fermi la forme octaedrice în timpul formării UDS. Analiza lor se bazează pe o schemă de interpolare, aceasta nefiind însă selfconsistentă.

Kotani și colab. [172—173] au calculat în mod selfconsistent trei tipuri de UDS și anume: UDSi, UDSc și UDS elicoidale (UDSe). Ulterior Kotani [174] studiază originea tranziției C—I la T_N și corelația acesteia cu cea de la $T = 0$ K, utilizînd o metodă de interpolare.

Asano și Yamashita [142] evidențiază, că deși suprafețele în formă de „cuib” sînt esențiale pentru a avea antiferomagnetism, cea mai mare contribuție la momentul subrețelei, de $0,6 \mu_B/\text{atom}$, provine mai curînd de la electronii slab polarizați aflați mai departe de suprafețele în formă de „cuib” decît de la electronii puternici polarizați situați lângă acestea. Numărul electronilor în prima zonă este mult mai mare, decît în ultima, așa cum rezultă din analiza datelor experimentale [161]. Banda de energie interzisă antiferomagnetică este de $0,25 \cdot 10^{-19}$ Joule ($\sim 0,14$ eV) și densitatea stării la suprafața Fermi $3,13 \cdot 10^{19}$ stări/Joule atom ($0,5$ stări/eV atom). Contribuția la momentul subrețelei de la electronii situați lângă suprafețele în formă de „cuib” este de $-0,07 \mu_B/\text{atom}$.

Problema undelor de densitate de spin în crom este analizată teoretic și de Fisher [167]. Rezultatele calculelor sînt în concordanță cu măsurătorile prin difracție de neutroni [175, 176].

Formele particulare ale suprafețelor Fermi descrise mai sus nu caracterizează însă și alți antiferomagnetici de bandă ca γ -fier sau γ -mangan [152, 177]. Gillan [178] analizează comportarea antiferomagnetică a acestora plecînd de la o undă de densitate de spin selfconsistentă, fără a presupune o formă particulară pentru benzile de energie.

VIII.11.2. Modelul Stoner

Ne propunem să analizăm stabilitatea relativă a stării antiferomagnetice în metale și aliaje de tranziție 3d folosind modelul de bandă. Pentru a avea o stare magnetică, plecînd de la starea paramagnetică (paragraful VII. 10) trebuie să rezulte o reducere a energiei cinetice însoțită

de un câștig în energia de schimb, ca urmare a interacțiilor între electroni (ce favorizează o configurație de spini antiparaleli). Asano și Yamashita [141] analizează ordonarea antiferomagnetică în aliaje, plecând de la structuri realiste ale benzilor de energie. Densitatea de stări și numărul de electroni ($3d + 4s$) au un rol important în apariția și stabilitatea stării antiferomagnetice.

Să considerăm expresia susceptivității magnetice dată de relația (VII. 14.6), modificată pentru a însera funcția $F(q)$ dată de expresia (VII. 11.2)

$$\chi(q) = \frac{2\mu_0 \mu_B^2 F(q)}{1 - \mathcal{J}_{ef} F(q)}, \quad (\text{VIII. 11.4})$$

unde $\mathcal{J}_{ef}$ reprezintă interacția de schimb efectivă între electronii d pe aceeași poziție atomică. Starea magnetică este stabilă dacă $\mathcal{J}_{ef} F(q) > 1$, relație ce reprezintă o generalizare a criteriului lui Stoner (vezi paragraful VII.11). Acest criteriu poate fi scris $\bar{\chi}(q) \mathcal{J}_{ef} > 1$ unde $\bar{\chi}(q) = \chi(q)/2\mu_0 \mu_B^2$. În cazul când este satisfăcută condiția de mai sus, starea paramagnetică este nestabilă; se formează o undă de densitate de spin de vector de undă q . Vectorul de undă q_0 optim este determinat prin condiția

$$\bar{\chi}(q_0) = \frac{\chi(q_0)}{2\mu_0 \mu_B^2} = \text{maxim}. \quad (\text{VIII. 11.5})$$

Să urmărim balanța energetică a sistemului. Scăderea energiei cinetice, ca urmare a apariției stării magnetice este

$$\Delta E_K = \langle \psi_M | \mathcal{H}_0 | \psi_M \rangle - \langle \psi_p | \mathcal{H} | \psi_p \rangle, \quad (\text{VIII. 11.6})$$

unde $|\psi_p\rangle$ reprezintă funcțiile de undă caracteristice stării paramagnetice și $|\psi_M\rangle$ cele caracteristice stării ordonate magnetic. Acestea pot fi determinate astfel încât să minimizeze „pierderea” de energie cinetică ΔE_K , considerind polarizarea de spin. $\mathcal{H}_0$ este hamiltonianul efectiv ce descrie starea paramagnetică definită prin

$$(\mathcal{H}_0 - \epsilon_{nk}) \Phi_{nk}(\mathbf{r}) = 0. \quad (\text{VIII. 11.7})$$

Polarizarea de spin $2v_i \mu_B$ pe poziția atomică i conduce la o variație a energiei antiferomagnetică față de starea paramagnetică dată de relația (VII. 10.99).

$$\Delta E = \Delta E_K - \mathcal{J}_{ef} \sum_i v_i^2. \quad (\text{VIII. 11.8})$$

Am presupus că nu există undă de densitate de sarcină, în starea magnetică. „Pierderea” în energie cinetică, pentru a induce un moment magnetic infinitesimal, $2v \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$ poate fi evaluată în ordinul doi în teoria perturbațiilor [141]; pentru fiecare poziție atomică avem:

$$\Delta E_K = \frac{N}{2\bar{\chi}(q)} v^2 + O(v^4). \quad (\text{VIII. 11.9})$$

Ciștigul net de energie este

$$\Delta\epsilon = \frac{N}{2} \left(\frac{1}{\bar{\chi}(q)} - \mathcal{I}_{ef} \right) v^2. \quad (\text{VIII.11.10})$$

Dacă $\mathcal{I}_{ef}\bar{\chi}(q) > 1$, ciștigul de energie de schimb depășește pierderea de energie cinetică și starea nemagnetică este nestabilă. În această situație pot apare următoarele posibilități : (a) dacă $\bar{\chi}(0) > \bar{\chi}(q)$ pentru orice vector de undă q , starea stabilă este cea feromagnetică ; (b) dacă $\bar{\chi}(q) > \bar{\chi}(0)$, starea antiferomagnetică este stabilă.

În principiu, se poate calcula $\chi(q)$ pentru fiecare metal ordonat magnetic și deci valoarea q optimă. Această analiză este însă dificilă. Asano și Yamashita [141] discută stabilitatea relativă a stărilor magnetice în situația când q ia valoarea $Q = 2\pi/a$ (001), situație ce corespunde la aliajele Cr + 1,5% at Mn sau γ Mn. Densitățile de stări, reduse ($\bar{d}$) la suprafața Fermi $\bar{\chi}(0)$ și $\chi(Q)$ calculate în direcția [111] sînt reprezentate în figura VIII. 23, pentru metale și aliaje de tranziție 3d, funcție de numărul de electroni, n_e , ($3d + 4s$).

Analizînd structura cvc (fig. VIII. 23 a) se observă apariția unui vîrf ascuțit în densitatea de stări, lingă crom, reflectînd structura caracteristică a suprafeței Fermi a acestuia. Fiînd localizat la $n_e = 6,1$ sugerează o stare antiferomagnetică comensurabilă. Am evidențiat deja că starea UDS în crom este caracterizată prin $q = 2\pi/a$ (0 ; 0 ; 0,95) puțin mai mică decît Q . Starea Q poate fi obținută prin alierea cromului cu Mn sau Re,

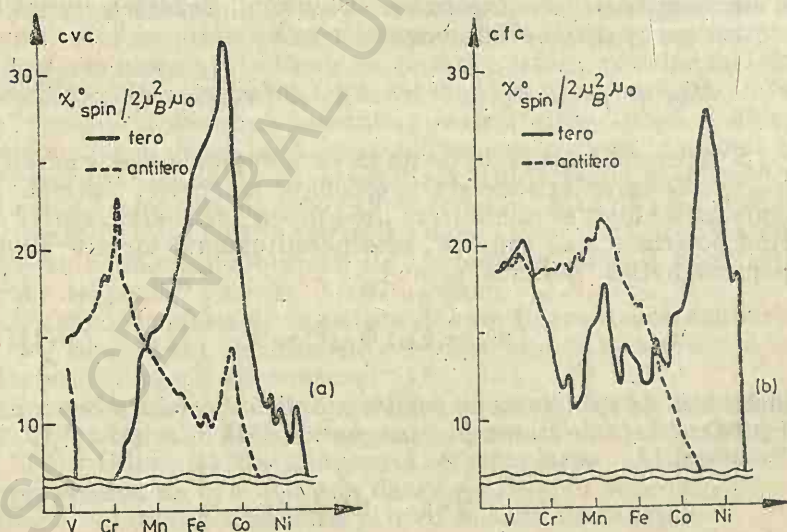


Fig. VIII. 23. — Valorile $\chi_{spin}^0 / 2\mu_0\mu_B$ pentru metale și aliaje ale elementelor de tranziție 3d ce cristalizează în structuri cvc sau cfc.

în acest caz $n_e > 6$. Comparația între $\bar{\chi}(0)$ și $\bar{\chi}(Q)$, prezice că în metale și aliaje cvc, starea antiferomagnetică este stabilă pentru $n_e < 6,6$ în timp ce starea feromagnetică apare pentru $n_e > 6,6$, în acord cu rezultatele experimentale (fig. VII. 27).

La metale și aliaje cfc, feromagnetismul este stabil pentru $n_e \geq 8,5$, în timp ce antiferomagnetismul ar apare în aliaje avînd o concentrație electronică $7,0 < n_e < 8,0$ [179]. Unele aliaje cfc, avînd $8 < n_e < 8,5$ par să prezinte ordonare antiferomagnetică. Datele experimentale, sînt în concordanță cu prezicerile teoretice (fig. VIII. 23 b)

Din cauza interacției de schimb, în starea aniferomagnetică, electronii itineranți „sînt” un potențial mai scăzut pe aceeași poziție, potențialul mai ridicat apărînd pe poziții avînd spini opuși. Astfel electronii se concentrează pe aceeași poziție și ca atare apare o stare avînd o polarizare de spin. În această descriere se poate obține ecuația ce dă banda interzisă γ . Dacă polarizarea de spin depășește potențialul de schimb presupus, ecuația selfconsistentă pentru banda interzisă este dată de relația (VII. 10.102), în cazul cînd presupunem același tip de interacție efectivă ca cel dat în paragraful VII. 10.5.

Rezolvînd relația (VII. 10.102) pentru starea antiferomagnetică $Q = 2\pi/a$ (001) cu $\mathcal{J}_{ef} = 1,2 \cdot 10^{-20}$ Joule (0,055 Ry) între Mn și Fe ($7,0 \leq n_e \leq 8,0$) se obține un moment magnetic al γ Fe de $0,8 \mu_B$, iar pentru mangan de $2\mu_B$. Valorile observate experimental $M_{\gamma Fe} = 0,7 \mu_B$, $M_{\gamma Mn} = 2,4 \mu_B$ [180, 181] sînt în bună concordanță cu cele calculate.

În metale și aliaje avînd structura cve, starea antiferomagnetică cu $Q = 2\pi/a$ (001) este prezisă lingă crom, momentul calculat depinzînd în mod sensibil de valoarea $\mathcal{J}_{ef}$ adoptată. Pentru $\mathcal{J}_{ef} = 1,13 \cdot 10^{-20}$ Joule (0,052 Ry) valoarea calculată este în bun acord cu cea determinată experimental. Regiunea de existență stabilă a antiferomagnetismului, este însă îngustă și centrată pe $n_e = 6,1$, unde $\bar{\chi}(Q)$ prezintă un vîrf ascuțit.

Experimental, momentul magnetic mediu și temperatura Néel T_N , la aliajele $Cr_{1-x}Re_x$ prezintă un maxim între $x = 0,05 \div 0,10$ ($n_e = 6,06 \div 6,10$), domeniul de existență al antiferomagnetismului fiind cuprins între $6,0 \leq n_e \leq 6,2$. Datele de căldură specifică la aliajele $Cr_{1-x}Re_x$, evidențiază un minim în jurul lui $n_e = 6,1$ [182]. Analiza de mai sus evidențiază că modelul de bandă pare potrivit în a descrie comportarea magnetică a acestor aliaje.

În aliajele CrMn antiferomagnetice ($6,0 < n_e < 6,5$) momentul magnetic mediu și temperatura Néel, T_N , crește monoton cu n_e , în discordanță cu rezultatele obținute în modelul de mai sus. Probabil că aproximațiile utilizate în a considera, un model de bandă cît și interacția efectivă constantă, nu mai au valabilitate în acest caz. O sinteză a rezultatelor privind studiul antiferomagnetismului aliajelor γ Fe este prezentată de Ishikawa [144].

VIII.11.3. Antiferomagnetismul în modelul Hubbard

Modelul Hubbard [183] prezintă interes în înțelegerea comportării magnetice și electrice a metalelor de tranziție și a compuşilor acestora (paragraful VII. 10.3). Modelul aproximează banda de electroni d cu o bandă s , luînd în considerare numai interacțiile între electronii aflați în stările Wannier ale aceluiași atom.

Herring [184] arată că pentru o bandă pe jumătate plină, în cazul cînd interacția Coulomb între electroni în stări Wannier pe același atom este suficient de mare, starea fundamentală poate fi antiferomagnetică. Considerațiile lui Nagaoka [185] pentru starea fundamentală a unor rețele

considerînd o bandă umplută pe jumătate și acoperirea vecinilor de ordinul unu, conduce la aceleași concluzii. Aceste rezultate au fost confirmate de Sokoloff [186]. Considerînd starea fundamentală a unei rețele cubice simple [187] și utilizînd formalismul matricei t , se studiază tranzițiile între stările paramagnetică, feromagnetică și antiferomagnetică. Pentru o bandă pe jumătate plină se obține de asemenea o stare antiferomagnetică.

O altă problemă de interes, folosind modelul Hubbard, o reprezintă existența soluțiilor antiferomagnetice la temperaturi $T \neq 0$ cît și calculul temperaturilor Néel T_N . Langer și colab. [188] au calculat T_N folosind aproximația Hartree-Fock. Utilizînd schema de decuplare simplă a lui Hubbard se arată [189–193] că o bandă plină pe jumătate nu are soluții antiferomagnetice, în discordanță cu rezultatele lui Arai [194]. În cazul limită al lărgimii de bandă ($W \rightarrow 0$) schema de decuplare a lui Hubbard conduce la un rezultat exact, pentru alte situații se supraestimează influența corelațiilor și astfel este necesar a căuta alte aproximații. S-a arătat [190, 191] că pentru $J \ll W$, decuplajul Hubbard nu dă aceleași rezultate pentru T_N ca cele obținute prin decuplajul Hartree-Fock. Lindner și Hewson [195] dau o soluție pentru T_N utilizînd metoda propusă de Roth [196] pentru decuplarea funcțiilor Green. Brandt [197] utilizînd un hamiltonian Hubbard modificat studiază comportarea antiferomagneților itineranți luînd în considerare structuri de benzi mai generale.

VIII. 12. Metamagnetism

Unele materiale antiferomagnetice prezintă o comportare aparte. Magnetizarea variază liniar cu cîmpul aplicat pînă la un cîmp critic H_p , apoi începe să crească rapid. Ca exemplu prezentăm în figura VIII. 24 izotermele de magnetizare [198] observate în cazul FeCl_2 , cîmpul extern H acționînd după direcția [0001]. În cazul particular al compusului FeCl_2 această tranziție, la 4,2 K, are loc la $H_p = 10,6$ kOe ($8,44 \cdot 10^5$ A/m). Cîmpul H_p la care magnetizarea crește brusc, scade cu temperatura (fig. VIII. 25) și se anulează la temperatura Néel.

Magnetizarea în cîmpuri intense, corespunde unei alinieri paralele a momentelor magnetice, deci o comportare specifică feromagnetică. Clasa de substanțe care sub acțiunea unui cîmp magnetic extern destul de intens, prezintă o tranziție de la starea antiferomagnetică, la cea feromagnetică este cunoscută sub numele de clasa materialelor metamagnetice. Această denumire a fost propusă de Kramers [199] pentru acele substanțe care aveau o comportare diferită de cea a feromagneților sau antiferomagneților clasici. Becquerel [199, 200] încetățenește această denumire.

Néel [201] a justificat această comportare folosind aproximația cîmpului molecular. Se evidențiază că pentru a avea o tranziție metamagnetică, trebuie să existe o anizotropie puternică comparabilă sau depășind energia de interacție antiferomagnetică între straturi (subrețele). În versiunea simplă a acestui model, cîmpul la care apare tranziția, la 0 K, depinde numai de interacția de schimb antiferomagnetică și de momentul atomilor subrețelei. Gorter și colab. [202] dezvoltă calculele în acest model.

Inițial, denumirea de metamagnetic s-a atribuit acelor substanțe care prezintă tranziții de la starea anifero- la cea feromagnetică, în cîmpuri obișnuite. Odată însă cu dezvoltarea tehnicilor de obținere a cîmpurilor intense s-a observat că multe materiale considerate antiferomagneți nor-

mali, prezintă acest tip de tranziții. Este deci dificil a delimita cele două tipuri de comportări magnetice. Vom denumi materiale metamagnetice, acele substanțe la care energia de anizotropie are același ordin de mărime ca energia de schimb. În această situație, energia de anizotropie, se opune modificării structurii magnetice și magnetizarea crește puțin pînă cînd cîmpul

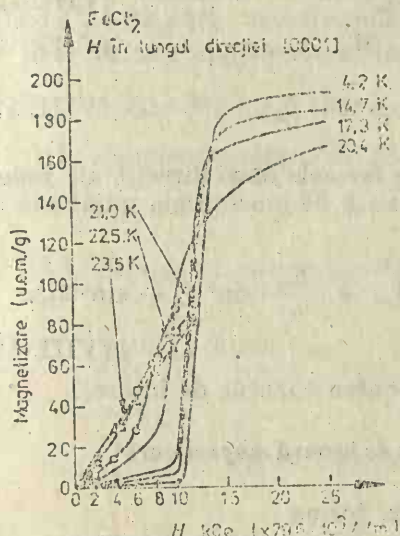


Fig. VIII. 24. — Izoterme de magnetizare ale FeCl_2 .

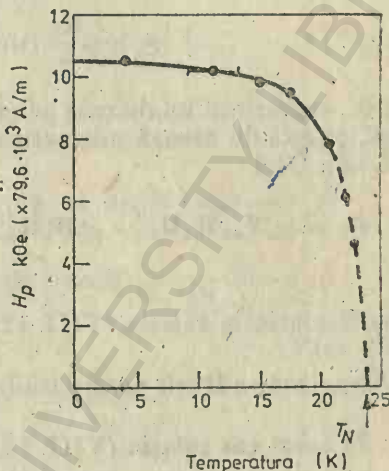


Fig. VIII. 25. — Dependența de temperatură a cîmpului critic la FeCl_2 .

extern atinge o valoare critică H_p . La acest cîmp are loc o trecere bruscă de la antiferomagnetism la feromagnetism.

Pentru majoritatea materialelor antiferomagnetice normale dependența de cîmp a magnetizării va prezenta un alt tip de comportare. (Să admitem că energia de anizotropie este mult mai mică ca energia de schimb. În această situație putem considera structura antiferomagnetică ca și „decuplată” de rețeaua cristalină. Pentru o anumită valoare a cîmpului extern, momentele magnetice ale celor două subrețele se vor așeza perpendicular pe direcția cîmpului extern. Odată cu creșterea cîmpului extern, momentele magnetice ale subrețelor se vor roti, apropiindu-se treptat de direcția cîmpului H . Această comportare este reflectată în creșterea monotonă a magnetizării odată cu cîmpul magnetic extern.

În materialele metamagnetice interacția de schimb între subrețele este mică. Subrețelele feromagnetice pot fi straturi de atomi magnetici separate prin straturi de atomi nemagnetici ca FeCl_2 [198, 203—205] sau lanțuri de atomi izolați unul de altul ca Eu_3O_4 [206—208]. Compuși metalelor pămînturi rare cu N, As, P, Sb [209—212] sînt de asemenea materiale metamagnetice.

În analiza comportării magnetice a acestei clase de materiale vom prezenta modelul propus de Néel [38, 201]. Vom pleca de la un material avînd anizotropie uniaxială, cu două subrețele magnetice A și B, supus acțiunii unui cîmp magnetic extern H . Cîmpul magnetic H acționează fie paralel, fie perpendicular la direcția de ușoară magnetizare. Modificările în starea

sistemului considerat, sub acțiunea cîmpului extern, se traduce prin modificarea direcțiilor magnetizărilor spontane $\mathbf{M}_A$ și $\mathbf{M}_B$.

Energia totală a sistemului ϵ_T este dată de suma energiilor de schimb ϵ_s , a energiei sistemului în cîmpul magnetic ϵ_H și a energiei de anizotropie ϵ_a , unde :

$$\epsilon_s = \mu_0 N_{AB} \mathbf{M}_A \mathbf{M}_B, \quad (\text{VIII. 12.1})$$

$$\epsilon_H = -\mu_0 \mathbf{H}(\mathbf{M}_A + \mathbf{M}_B), \quad (\text{VIII. 12.2})$$

$$\epsilon_a = \frac{K_u}{2} (\sin^2 \theta_A + \sin^2 \theta_B), \quad (\text{VIII. 12.3})$$

θ_A și θ_B , reprezintă unghiurile pe care le fac cele două direcții ale magnetizării, cu axa de ușoară magnetizare fixată de anizotropia uniaxială (fig. VIII. 26). Deci

$$\epsilon_T = \mu_0 N_{AB} \mathbf{M}_A \mathbf{M}_B - \mu_0 \mathbf{H}(\mathbf{M}_A + \mathbf{M}_B) + \frac{K_u}{2} (\sin^2 \theta_A + \sin^2 \theta_B). \quad (\text{VIII. 12.4})$$

Să particularizăm relația (VIII. 12.4) pentru cazurile de interes.

A. Cîmpul extern $\mathbf{H}$ este paralel la direcția de ușoară magnetizare

În acest caz relația (VIII. 12.4) are forma

$$\epsilon_T = N_{AB} \mu_0 M_0^2 \cos(\theta_A - \theta_B) - \mu_0 M_0 H (\cos \theta_A + \cos \theta_B) + \frac{K_u}{2} (\sin^2 \theta_A + \sin^2 \theta_B) \quad (\text{VIII. 12.5})$$

unde am considerat $M_A = M_B = M_0$.

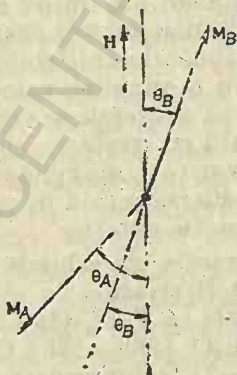


Fig. VIII. 26.—Aranjarea momentelor subrețelelor pentru un cîmp extern ce acționează după direcția de ușoară magnetizare.

Pentru ușurința scrierii vom nota :

$$e_T = \frac{\epsilon_T}{\mu_0 N_{AB} M_0^2}; \quad k_u = \frac{K_u}{2\mu_0 N_{AB} M_0^2}; \quad h = \frac{\epsilon_H}{2\mu_0 N_{AB} M_0^2}. \quad (\text{VIII. 12.6})$$

Energia redusă totală e_T are forma

$$e_T = \cos(\theta_A - \theta_B) + k_u(\sin^2 \theta_A + \sin^2 \theta_B) - h(\cos \theta_A + \cos \theta_B). \quad (\text{VIII. 12.7})$$

Starea stabilă a sistemului se obține prin minimizarea relației (VIII.12.7). Se obțin următoarele soluții:

A1. *Soluția antiferomagnetică*

$$\theta_A = 0; \quad \theta_B = \pi, \quad e_{\text{ant}} = -1. \quad (\text{VIII. 12.8})$$

A2. *Soluția feromagnetică*

$$\theta_A = \theta_B = 0, \quad e_f = 1 - 2h. \quad (\text{VIII. 12.9})$$

A3. *Soluția în care magnetizările fac un unghi între ele*

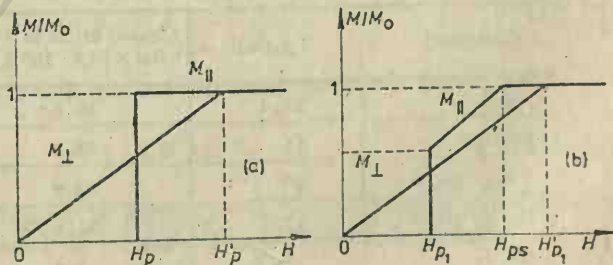
$$\theta_A = \theta_0; \quad \theta_B = -\theta_0 \quad \text{unde} \quad \cos \theta_0 = \frac{h}{2(1 - k_u)} \quad (\text{VIII. 12.10})$$

$$e_i = -1 + 2k_u - \frac{h^2}{2(1 - k_u)}$$

Valori compatibile pentru e_i se obțin numai dacă $h < 2(1 - k_u)$. În acest ultim caz, depinzând de valoarea cîmpului de anizotropie redus k_u , distingem două situații:

A3. a. *Sisteme avînd o anizotropie mare $k_u > 1/2$* . Sub acțiunea cîmpului extern, momentele magnetice vor fi dispuse antiparalele, pînă cînd acesta atinge o valoare critică $h_p = 1$, respectiv $H_p = N_{AB}M_0$. Pentru valoarea cîmpului $H = H_p$ momentele magnetice ale subrețelei ordonate antiparalele la cîmpul extern, se vor roti brusc. Pentru $H > H_p$ soluția stabilă o reprezintă ordonarea feromagnetică. Evident, cîmpul de anizotropie mare, impune alinierea momentelor după axa de ușoară magnetizare. Dependența de cîmp a magnetizării, pentru această situație este reprezentată în figura VIII. 27 a.

Fig. VIII. 27. — Dependența de cîmp a magnetizării la un material metamagnetic.



A3. b. *Sisteme avînd anizotropie mică $k_u < 1/2$* . Deoarece cîmpul de anizotropie nu este prea puternic, pot apare, în acest caz, și situații în care momentele magnetice ale subrețelelor sînt dispuse înclinat, acestea făcînd

tranziția de la ordonarea antiferomagnetică, la cea feromagnetică. Structura antiferomagnetică este stabilă pentru $H < H_{p1}$ unde

$$H_{p1} = 2N_{AB}M_0\sqrt{k_u(1 - k_u)} = \frac{K_u}{\mu_0 M_0} \sqrt{\frac{2N_{AB}M_0^2\mu_0}{K_u} - 1}. \quad (\text{VIII. 12.11})$$

La atingerea acestei valori, apare structura înclinată, magnetizarea crescînd de la o valoare mică (puțin diferită însă de zero) la $2M_0\sqrt{\frac{K_u}{2N_{AB}\mu_0 M_0^2 - K_u}}$. Cu creșterea cîmpului extern, unghiul θ_0 între magnetizarea subrețelei și cîmpul extern, se va micșora treptat, magnetizarea crescînd liniar cu cîmpul, pînă la valoarea H_{ps} , la care s-a stabilit complet ordinea feromagnetică.

$$H_{ps} = 2N_{AB}M_0\left(1 - \frac{K_u}{2\mu_0 N_{AB}M_0^2}\right) = 2N_{AB}M_0 - \frac{K_u}{\mu_0 M_0}. \quad (\text{VIII. 12.12})$$

Această comportare este ilustrată în figura VIII. 27 b.

Cînd cîmpul de anizotropie este mic $\frac{K_u}{2\mu_0 N_{AB}M_0^2} \ll 1$, atunci valoarea (-1) de sub radical în relația (VIII. 12.11) poate fi neglijată și deci

$$H_{p1} = \sqrt{2N_{AB}M_0 \frac{K_u}{\mu_0 M_0}} \simeq \sqrt{2H_S H_a}, \quad (\text{VIII. 12.13})$$

unde $H_S = N_{AB}M_0$ iar $H_a = K_u/\mu_0 M_0$.

Cîmpul prag H_{p1} este cu atît mai mic (vezi relația (VIII. 12.13)), cu cît cîmpul de anizotropie este mai mic. Pentru cîmpuri de anizotropie și respectiv cîmpuri externe mici, magnetizările subrețelelor vor fi dispuse perpendicular la cîmpul aplicat.

În figura VIII.28 prezentăm, folosind coordonatele h și k_u zonele de stabilitate ale diferitelor structuri magnetice posibile. Valorile unor cîmpuri prag pentru unele materiale metamagnetice sînt prezentate în tabelul VIII.2.

TABELUL VIII. 2
Valo rile unor cîmpuri prag pentru materiale metamagnetice

Compusul	T_N (K)	Cîmpul critic la 4 K kOe($\times 79,6 \cdot 10^3$ A/m)	Bibliografie
FeCl ₂	23,4	10,6	[204, 198]
FeBr ₂	11	31,4	[198]
FeCl ₂ · 2H ₂ O	23	39,2	[213, 214]
CoCl ₂ · 2H ₂ O	17,2	31,3	[215, 214]
Eu ₃ O ₄	5—6	2,4	[216]
FeCO ₃	38	~200	[217]
NaNiO ₂	20	17,6	[218]
Gd ₃ Co	127 ;130	4,7	[219, 220]

B. Câmpul extern H este perpendicular pe direcția de ușoară magnetizare

Prezentăm în figura VIII. 29 schema de dispunere a magnetizărilor M_A și M_B în cazul când câmpul magnetic acționează perpendicular pe acestea.

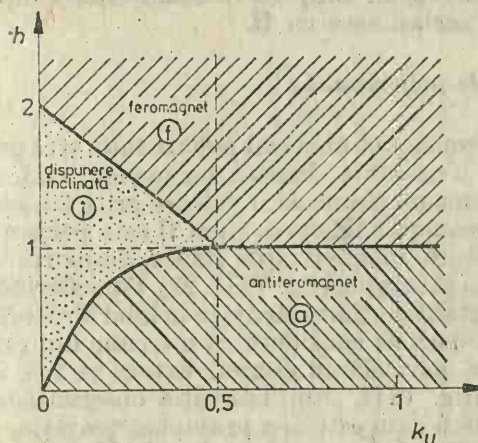


Fig. VIII. 28. — Diagrama de fază a unui metamagnet.

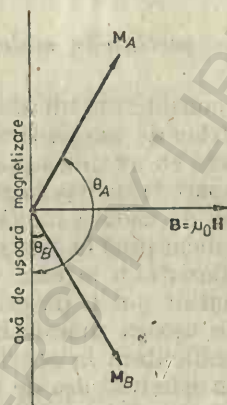


Fig. VIII. 29. — Dispunerea magnetizărilor subrețelelor când câmpul extern acționează perpendicular la direcția de ușoară magnetizare.

Energia totală, în coordonate reduse, are forma

$$e_T = \cos(\theta_A - \theta_B) + k_u(\sin^2\theta_A + \sin^2\theta_B) - h(\sin\theta_A + \sin\theta_B). \quad (\text{VIII. 12.14})$$

Soluția stabilă corespunde la o așezare înclinată a magnetizărilor subrețelelor, acestea făcînd unghiurile θ_A și θ_B cu direcția inițială

$$\theta_B = \pi - \theta_A, \quad (\text{VIII. 12.15})$$

unde θ_A este determinat de valoarea câmpului magnetic aplicat

$$\sin\theta_A = \frac{h}{2(1 + k_u)}. \quad (\text{VIII. 12.16})$$

Magnetizarea totală a sistemului variază liniar cu câmpul

$$M = 2M_0 \sin\theta, \quad (\text{VIII. 12.17})$$

deoarece $\sin\theta \propto h$. Valoarea la saturație se atinge pentru un câmp extern H'_p dat de $\sin\theta = 1$, când $M = 2M_0$. Pentru această situație

$$\frac{H'_p}{N_{AB}M_0} = 2(1 + k_u); \quad H'_p = \left(2N_{AB}M_0 + \frac{K_u}{\mu_0 M_0} \right). \quad (\text{VIII. 12.18})$$

Comparînd relațiile (VIII. 12.12) cu (VIII. 12.18) se observă că $H'_p > H_{ps}$, deoarece în primul caz constanta de anizotropie apare cu semnul (-) în timp ce pentru cazul cînd cîmpul H acționează perpendicular, acesta apare cu semnul (+). Rezultatul este evident ținînd seama că pentru cazul cînd H este perpendicular la magnetizare, cîmpul de anizotropie se opune acțiunii cîmpului extern, în timp ce în cazul cînd cîmpul este paralel, acesta acționează în același sens cu H .

C. Metamagnetism în materiale policristaline

Să considerăm un antiferomagnet uniaxial policristalin și să urmărim forma curbei de magnetizare a acestuia. Pentru un monocristal, cînd H este paralel cu axa de ușoară magnetizare, la o valoare critică a cîmpului extern, apare tranziția la starea feromagnetică. Cînd H este perpendicular la direcția de ușoară magnetizare, magnetizarea rămîne proporțională cu cîmpul aplicat pînă la atingerea saturației (fig. VIII. 27). Considerînd materialul policristalin la care cristalitele sînt orientate în mod aleator, datele experimentale pot fi descrise, dacă se consideră că o treime din cristalite au axa de ușoară magnetizare paralelă cu cîmpul extern și 2/3 au axa lor perpendiculară la acesta (fig. VIII. 30). Tranziția observată experimental nu este însă așa de bruscă cum este cea presupusă teoretic, probabil ca urmare a interacțiilor magnetice între cristalite și rotației direcției momentelor, care se produce dacă cîmpul extern este înclinat în raport cu această direcție. Aceasta explică forma netedă a curbei de magnetizare observată experimental (fig. VIII. 30).

În analiza făcută anterior, am considerat că materialul ce prezintă tranziții antifero-feromagnetice se află întotdeauna în starea cea mai stabilă. Aceasta poate să rămînă însă și într-o stare metastabilă și să prezinte deci histerezis. Fenomenul de histerezis magnetic, la aceste materiale a fost observat de Becquerel. Acest fenomen însă poate fi mascat de prezența

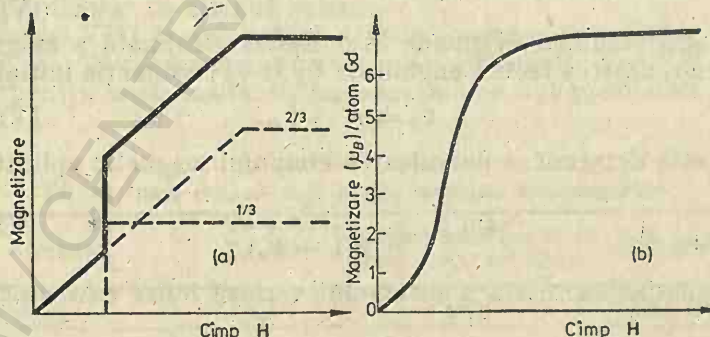


Fig. VIII. 30. — Metamagnetism în materiale policristaline : (a) — modelul teoretic; (b) — curba experimentală pentru Gd_3Co .

domeniilor magnetice și ca atare histerezisul magnetic poate să nu fie observat.

Datorită comportării lor interesante materialele metamagnetice au fost studiate destul de intens. Ne vom limita în a prezenta unele rezultate obținute în studiul compusului $FeCl_2$. Kanamori [221] a studiat originea microscopică a anizotropiei în $FeCl_2$ și a conchis că la temperaturi scăzute,

modelul Ising reprezintă o bună aproximație, deoarece componentele transversale ale spinului sint „înghețate”. Yomosa [222] și Heap [223] au adoptat acest model și au aplicat statistica BPW pentru a calcula un număr de proprietăți fizice. Ulterior Ono și colab. [224] și Stout [225], reexaminând originea anizotropiei au conchis că modelul Ising reprezintă o simplificare prea drastică pentru a descrie structura reală a nivelelor de energie.

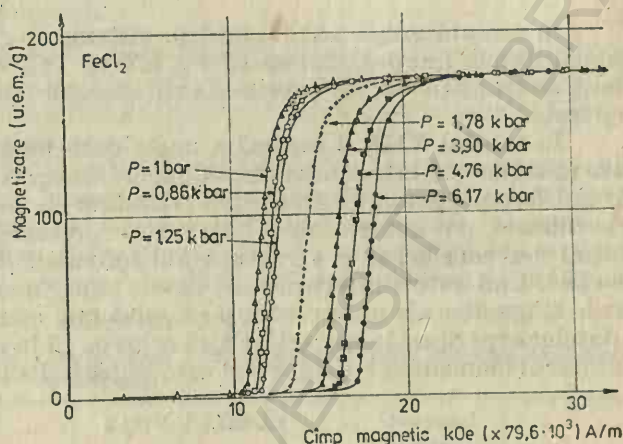


Fig. VIII. 31. — Dependența cimpului critic de presiunea aplicată la FeCl_2 .

Studiile magnetice sub presiune efectuate asupra FeCl_2 , evidențiază o creștere a cimpului critic H_p cu presiunea (fig. VIII. 31). Deoarece cimpul H_p depinde de interacția de schimb între planele vecine (relația (VIII. 12.11)) cit și de energia de anizotropie, aceasta indică o creștere a interacției de schimb cit și a anizotropiei magnetocristaline. Acest fapt este confirmat și prin creșterea temperaturii Néel cu presiunea.

Analiza structurii de domenii în regiunea tranziției metamagnetice [226] evidențiază că procesul de tranziție apare datorită nucleației și deplasării pereților între domeniile diferitelor faze.

VIII. 13. Materiale antiferomagnetice

Studiile efectuate în decursul anilor au relevat existența unui mare număr de materiale antiferomagnetice. Principalul mijloc de investigare a structurii magnetice a acestora l-a constituit difracția de neutroni. Măsurătorile magnetice clasice au contribuit de asemenea substanțial la clarificarea comportării acestei clase de materiale. Ne propunem să trecem în revistă unele rezultate obținute în studiul materialelor antiferomagnetice. Desigur că această prezentare nu poate fi decit sumară, avind în vedere numărul mare de sisteme antiferomagnetice cunoscute. Vom analiza trei grupuri distincte : izolatori magnetici metale și aliaje cit și sticle magnetice. Deși nu toate sistemele de mai jos prezintă ordonare antiferomagnetică, similaritatea structurii cristaline, ne-a condus să rezumăm unele date și pentru compuși avind o structură magnetică mai complexă.

VIII. 13.1. Izolatori magnetici

În funcție de structura rețelei cristaline la $T > T_c$, vom considera compuși ce cristalizează în sistemul cubic, tetragonal, hexagonal, și romboedric.

a. Structura cubică

În această grupă pot fi cuprinse sisteme ce cristalizează într-o rețea cubică simplă (perovskită) ca KTF_3 , KTO_3 , TO_3 etc. unde T este un element de tranziție 3d, cît și cele ce cristalizează într-o rețea cubică cu fețe centrate.

În tabelul VIII. 3 rezumăm unele date magnetice pentru compuși care cristalizează într-o rețea cristalină cfc de tip NaCl. În cazul materialelor antiferomagnetice ce au o rețea cristalină cfc de tip NaCl deci de simetrie ridicată, pot apare ambiguități în interpretarea datelor experimentale. Inițial s-a considerat o structură antiferomagnetică distorsionată romboedric. Unii autori interpretează datele experimentale în sensul că structurile magnetice ale unor compuși cfc, sînt mai complicate. Analiza atentă a datelor experimentale a arătat fără echivoc că în cazul NiO aranjamentul coliniar al momentelor magnetice este corect. Pentru CoO [231] situația

TABELUL VIII.3

Caracteristicile magnetice ale unor compuși antiferomagnetici cfc

Compusul	Structura cristalină	Structura magnetică	T_N (K)	θ (K)	θ/T_N	Momentul magnetic		Bibliografie
						la 4,2K (μ_B)	efectiv (μ_B)	
MnO	NaCl	Tip II	120	610	5,1	5,00	5,95	[6, 22, 87, 227—228]
FeO	NaCl	Tip II	198	507	2,6	3,30	4,60	[8, 87, 228—230]
CoO	NaCl	vezi textul	291	330	1,1	3,80	5,10	[6, 87, 228, 231—235]
NiO	NaCl	Tip II	520	2000	3,8	2,00	4,60	[6, 87, 228, 230, 238—243]
α -MnS	NaCl	Tip II	130	397	3,1	5,00	5,60	[6, 229]
MnSe	NaCl	Tip II	173	361				[6, 241, 245]

este mai complexă. Din măsurători pe monocristale cît și pe probe policristaline, van Laar [232] a propus o structură distorsionată tetragonal (vezi paragraful IV. 5.4) necoliniară. Prezența unei simetrii romboedrice nu este în acord cu tipul de distorsiune observat la T_N (tetragonală). Ambiguitatea poate apare [236] dacă structura coliniară are fracții egale de domenii echivalente. Folosind măsurători de raze X, Nagamiya și colab. [233] argumentează împotriva modelului implicînd distorsiuni tetragonale. Ulterior [234] analiza factorului de formă al Co^{2+} în CoO evidențiază că modelul necoliniar nu e corect. Bertaut [237] confirmă modelul lui van Laar. Nu este exclusă posibilitatea ca diferențele în rezultatele obținute să fie datorate probelor diferite.

Structura magnetică ce apare cel mai frecvent în compuși de tip NaCl, la $T < T_N$ este de simetrie romboedrică, rezultat al distorsiunii

rețelei cristaline ce apare al T_N (paragraful IV. 5.4). Aceasta este stabilită de o interacție antiferomagnetică puternică între vecinii în ordinul doi, egală cel puțin cu jumătatea interacției între vecinii de ordinul unu. Importanța interacțiilor cu vecinii aflați în sfera a două de coordinație poate fi justificată folosind regula lui Anderson. Doi vecini în ordinul doi separați printr-un anion, fac un unghi de 180° . Interacția de schimb între doi vecini în ordinul unu este caracterizată printr-un unghi de 90° .

b) Structuri cristaline tetragonale

Acești compuși aparțin la două clase. În structura de tip rutil, TiO_2 , cristalizează dioxizii și diclorurile metalelor de tranziție. În structura de tip Cr_2Sb cristalizează selenuri și antimonuri. Prezentăm în tabelul VIII. 4 o sinteză a datelor experimentale.

În structura de tip TiO_2 cationii sînt aranjați într-o rețea tetragonală cu volum centrat, cel mai simplu aranjament magnetic fiind cel antiferomagnetic coliniar. Acesta este favorizat de prezența unor interacții de schimb puternice, negative, între vecinii aflați în prima sferă de coordinație. Dacă interacțiile cu vecinii de ordinul doi sînt suficient de puternice

TABELUL VIII. 4

Caracteristicile magnetice ale unor compuși antiferomagnetici avînd structura cristalină tetragonală

Compusul	Structura cristalină	Structura magnetică	T_N (K)	θ (K)	θ/T_N	Momentul magnetic		Bibliografie
						la 4,2K (μ_B)	efectiv (μ_B)	
MnF_2	TiO_2	Momentul paralel la axa c	72—75	113,2	1,6	5,00	5,70	[9, 87]
FeF_2	TiO_2	"	79—90	117	1,5	4,64	5,60	[246]
CoF_2	TiO_2	"	37	50	1,4	3,00	5,13	[9, 87]
NiF_2	TiO_2	Momentul perpendicular la axa c făcînd 13° cu axa [100]	78,5—83	115,6	1,4	2,00	3,50	[9, 246]
CrF_2	TiO_2	Momentul face 32° cu axa [001]	53	—		3,00	—	[217]
CrCl_2	TiO_2	Complex	20	149				[247, 248]
MnO_2	TiO_2	În formă de elice	80	121	1,50			[249—251]
Mn_2As	Cr_2Sb		573	1 947	3,40			[252]
Cu_2As	Cr_2Sb		373	1 694	4,60			[252]
Cr_2As	Cr_2Sb		393	2 040	5,20			[252]

și negative pot exista și alte tipuri de structuri magnetice. Poate să apară astfel o structură elicoidală, stabilă, ca în cazul MnO_2 . Deși structura MnO_2 a fost studiată prin difracție de neutroni încă în 1952 nu a putut fi interpretată decît 7 ani mai tîrziu, aceasta fiind una din primele structuri elicoidale rezolvate.

c. Structuri hexagonale

În această categorie intră halogenurile metalelor 3d divalente, cit și compuşii acestora cu sulf, selen și telur, avînd structura de tip NiAs. În tabelul VIII. 5 prezentăm unele date magnetice privind aceste sisteme. Compuşii cu mangan au în general o comportare magnetică mai complexă, diferită de cea a compuşilor cu fier și cobalt. Temperaturile Néel pentru aceste sisteme sînt mult mai mici și reflectă prezența unor interacții mai slabe și deci rolul anizotropiei în stabilizarea structurii magnetice.

În cazul compuşilor CrSb, FeS și MnTe, tabelul VIII. 6, atomii situați în plane perpendiculare la axa c sînt ordonați feromagnetic, ordinea între plane fiind antiferomagnetică. Interacțiile de superschimb antiferomagnetice sînt foarte puternice, datorită caracterului puternic covalent și

TABELUL VIII. 5

Caracteristicile magnetice ale unor compuşii antiferomagnetici avînd structura cristalină hexagonală

Compusul	Structura cristalină	Structura magnetică	T_N (K)	θ (K)	Bibliografie
MnBr ₂	CdI ₂	complexă FeBr ₂ , direcția momentelor paralelă cu axa c FeBr ₂ , direcția momentelor perpendiculară la axa c	2,16	2	[14, 253, 254]
FeBr ₂	CdI ₂		11	-6	[214, 255, 256]
CoBr ₂	CdI ₂		19 60	20 20	[14, 256, 257] [14, 257, 259]
NiBr ₂	CdI ₂	—	—	—	—
MnI ₂	CdI ₂	—	3,48	4	[254, 14, 260]
FeI ₂	CdI ₂	—	10	23	[14, 256]
CoI ₂	CdI ₂	—	3	40	[261]
MnCl ₂	CdCl ₂	complexă FeCl ₂ , direcția momentelor paralelă la axa c FeCl ₂ , direcția momentelor perpendiculară la axa c	1,90	3,30	[204, 14, 255, 262]
FeCl ₂	CdCl ₂		23-24	-48	[204, 255]
CoCl ₂	CdCl ₂		24,9-25 50-52	-38 -68	[204, 255] [204, 259]
NiCl ₂	CdCl ₂	—	—	—	—

TABELUL VIII. 6

Caracteristicile magnetice ale unor compuşii antiferomagnetici avînd structura cristalină hexagonală de tip NiAs

Compusul	T_N (K)	θ (K)	Structura magnetică	Bibliografie
CrSb	693-723	560	— axa feromagnetică alternativ paralelă cu axa c și perpendiculară la axa c ($T > 413$ K) — axa alternativă și paralelă la axa c ($T < 413$ K) — axa alternativă perpendiculară la axa c	[263-269]
FeS	593	1130		[270-274, 268]
MnTe	307-323	690		[275-278]
CrSe	270	632 3000 2570 130	piramidală triunghiulară	[268, 279-281]
CoS	358			[271]
VS	1040			[258]
VSe	163			[258, 282]
FeTe	70			[283]

aproape metalic al legăturilor cu anioni. Interacțiunile feromagnetice între atomii situați în același plan sînt mult mai mici. Structura CrSe este mult mai complexă decît a celorlalte sisteme.

d. Structuri cristaline ortorombice

Compușii antiferomagnetici avînd structura ortorombică pot fi clasificați în trei grupe distincte:

d.1. Triflorurile metalelor de tranziție 3d, au structuri magnetice, în celula cubică nedeformată, asemănătoare cu acelea ale preovskitelor.

d.2. Trioxizii de crom și fier au structura cristalină asemănătoare cu cea a corindonului. Dacă oxidul Cr_2O_3 este antiferomagnet normal, la Fe_2O_3 momentele celor două subrețele nu sînt riguros antiparalele ceea ce face ca acest compus să prezinte un feromagnetism slab (paragraful IX.7). Compușii de tip ilmenită TTiO_3 ($T = \text{Mn, Fe, Ni}$) au de asemenea o structură cristalină similară cu cea a corindonului.

d.3. Compușii TCO_3 ($T = \text{Mn, Fe, Co}$) au o structură cristalină de tip calcită. Structura magnetică este asemănătoare cu cea a diflorurilor.

Temperaturile Néel ale acestor sisteme sînt prezentate în tabela VIII. 7.

TABELUL VIII. 7

Temperatura Néel la unii compuși antiferomagnetici avînd structura cristalină romboedrică

Compusul	T_N (K)	Bibliografie
CrF_3	80	[284—288]
FeF_3	365, 394	[284, 288—290]
CoF_3	460	[284, 288, 291]
MnF_3	43—47	[284, 288, 292]
Cr_2O_3	300—308	[293—297]
Fe_2O_3	948—963	[298—304]
MnTiO_3	41, 60—33	[305—310]
FeTiO_3	55—68	[306, 311, 312]
NiTiO_3	23—25	[305, 306, 313, 314]
CO_3Mn	31, 5—32, 5	[315—318]
CO_3Fe	20—60	[87, 219, 315, 316,
	30—38, 5	319—321]
CO_3Co	17, 5—18, 1	[317, 322]

VIII.13.2. Metale și aliaje antiferomagnetice

Metalele de tranziție aflate la dreapta cromului în tabelul periodic, cresc T_N a acestuia [323, 324]. Această comportare poate fi analizată utilizînd modelul teoretic dezvoltat în paragraful VIII. 11, dacă se presupune o structură de bandă rigidă și că metalele dizolvate cresc suprafața Fermi a electronilor și o descrește pe cea a găurilor. Metalele Fe, Co și Ni se exceptează de la această descriere.

O comportare interesantă o prezintă aliajele cu Ir. Temperatura Néel la aliajul $\text{Cr} + 0,3\%$ at Ir este de 301 K, mai scăzută decît T_N a cromului pur. Totuși aliajul Cr—Ir cu 0,5% at Ir are $T_N = 477$ K [324]. Aliajele de crom cu paladiu au de asemenea o comportare anomală. În acest caz T_N la început descrește, apoi crește, pentru ca apoi să scadă din nou odată cu creșterea concentrației de Pd [325]. Platina determină o creștere monotonă a lui T_N odată cu creșterea concentrației acesteia în crom [326]. Studiul acestor aliaje sugerează că la 0,47% at Pt are loc o tranziție de la

structura antiferomagnetică incommensurabilă, la cea paramagnetică. Pentru concentrații mai ridicate în Pt apare o tranziție de la o structură comensurabilă, la starea paramagnetică. O comportare antiferomagnetică a fost observată și la alte aliaje ale cromului [327].

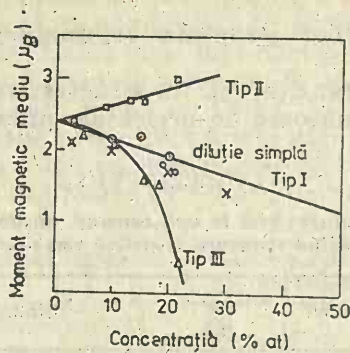


Fig. VIII.32. — Momentele magnetice medii ale aliajelor γMn .

Metalul γMn și aliajele acestuia au o structură cubică cu fețe centrate (cfc) sau tetragonală cu fețe centrate (tfc) [188, 328—331]. Aceste metale și aliaje sînt antiferomagnetice. Temperatura Neel a metalului γMn este de aproximativ 500 K. În acord cu studiile de difracție de neutroni, momentul magnetic al γMn este de $2,4\mu_B$. Structura cfc sub temperatura Néel se transformă în tfc. Deoarece γMn nu este stabil la temperaturi joase, pentru a stabili faza γ , se adaugă mici cantități de Cu, Au, Pd, Ir, Ni etc. Aceste adausuri par să nu schimbe proprietățile de bază ale γMn . Dacă concentrația de impurități devine mare, nu mai apare distorsiunea tetragonală la T_N . Proprietățile magnetice ale aliajelor γMn , funcție de compoziție, prezintă forme de variație complicate. În figura VIII. 32 prezentăm momentele magnetice medii ale unor aliaje de γMn determinate prin experiențe de difracție de neutroni [188, 328—331]. Linia notată prin „diluție simplă” reprezintă modificarea momentului magnetic mediu cînd atomul Mn se presupune că are un moment constant iar atomul impuritate este nemagnetic. Aliajele au fost clasificate în 4 grupe [332]:

— grupa I la care momentele magnetice se modifică în acord cu modelul diluției simple. Mărimea momentului magnetic al Mn pare să fie constantă iar momentul impurității nul. Aliajele Mn—Ni și Mn—Ir aparțin acestei grupe.

— grupa II-a, la care momentul magnetic al manganului crește prin aliere. Acestei grupe îi aparțin Mn—Pd. Dacă atribuim creșterea de moment, în aceste aliaje, paladiului, ar trebui să admitem un moment de $5,5\mu_B$ pentru un atom de paladiu. Această valoare nu pare rezonabilă, astfel încît mai plauzibilă este creșterea momentului magnetic al atomului de Mn.

— grupa III-a, corespunde situației cînd momentul magnetic al atomilor de mangan scade. Aliajele Cu—Mn și Mn—Au aparțin acestei grupe.

— grupa IV-a, cuprinde aliajele Mn—Fe ce au o structură magnetică complicată, în domeniul concentrațiilor de fier ridicate. Aceste aliaje, pentru concentrații mici de fier, se comportă ca și aliajele din grupa I-a. Aliajele Fe—Mn, deasupra temperaturii Néel au o susceptivitate magnetică independentă de temperatură, sugerînd că la $T > T_N$ nu apar momente

localizate. Comportarea în regiunea de tranziție, poate să fie diferită de cea a unui antiferomagnet, având momente localizate. Măsurătorile de difracție de neutroni [333–335] evidențiază că funcția de corelație de spin longitudinală $\langle S_{iz}S_{jz} \rangle$ diverge la temperatura Néel, unde magnetizările subrețelelor se anulează. Susceptivitatea longitudinală $\chi_{||}(\mathbf{Q})$ și magnetizarea subrețelei $|\langle S_{z0} \rangle|$ urmează o lege de forma $\chi_{||}(\mathbf{Q}) = a(T - T_N)^\gamma$ cu $\gamma = 1,35 \pm 0,05$ și $|\langle S_{z0} \rangle| = M_s(T_N - T)^\beta$ cu $\beta = 0,54 \pm 0,04$. Susceptivitatea transversală $\chi_{\perp}(\mathbf{Q})$, la T_N , rămâne finită sugerând existența interacțiilor de schimb anizotrope [334].

Analiza structurilor antiferomagnetice ale unor metale și aliaje indică două tipuri distincte (fig. VIII. 33):

I. Structuri de tipul asemănător celui al γFe precipitat în cupru [329] în sensul că s-au observat împrăștierea [001] și [110].

II. Structuri antiferomagnetice de tip II, la care se observă numai împrăștierea de tip [110].

Abraham și colab. [181] au propus pentru γFe o structură antiferomagnetică de tipul I (caracteristică pentru γMn) dar cu spinii înclinați cu $18,7^\circ$ față de direcția vectorului de undă antiferomagnetic. Această structură, după cum se vede din figura VIII. 33 se deosebește de γFe [336] și γFeMn [332].

Aliajele ternare ca γFeMn , γFeC , γMnCo , aparțin tipului de ordine antiferomagnetică caracteristic pentru γFe , în timp ce cele de tip γFeNiCr prezintă o ordine antiferomagnetică de tip γMn [337, 153].

Aliajul AlCr_2 cristalizează într-o rețea tetragonală cu volum centrat. Sub $T_N = 598 \pm 5 \text{ K}$ compusul este antiferomagnetic [338].

În aliajele FeRh , apropiate de compoziția echiatomică, apare o tranziție antiferomagnetică de speța I-a [339]. Măsurătorile prin raze X și difracție de neutroni evidențiază că la această tranziție nu apar modificări structurale ci numai o schimbare cu 0,3% a parametrului de rețea, însoțită de o modificare a ordinii magnetice. Rezistivitatea și modulul Young diferă prin 10–20% la temperaturi mai mici și respectiv mai mari ca cea de tranziție. În acord cu o sugestie a lui Kittel [340] această comportare se datorește unei inversări a energiei de schimb, la o anumită valoare a parametrului de rețea. Majoritatea rezultatelor experimentale au fost analizate de acest model. Calculele efectuate [339, 341] evidențiază

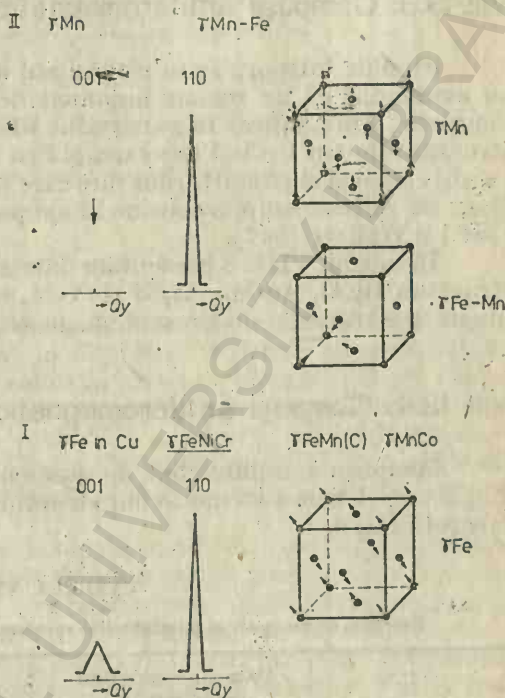


Fig. VIII.33. — Tipuri de structuri antiferomagnetice în metale și aliaje cfc.

însă că modelul nu concordă cu datele experimentale. Se pare că la această tranziție un rol important îl are entropia sistemului [339, 342—344].

Aliajele $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Sb}$ ($0,08 \leq \delta \leq 0,038$) sînt antiferomagnetice [345].

VIII.13.3. Compuși antiferomagnetici ai pămînturilor rare

Studiile întreprinse în ultimii ani asupra aliajelor pămînturilor rare au evidențiat că un număr însemnat de compuși sînt ordonați antiferomagnetic. Am analizat în paragraful VIII. 10.2 cazul unor compuși avînd structură de tip CsCl. Vom exemplifica în cele ce urmează expunerea și cu alți compuși ai pămînturilor rare care prezintă ordine antiferomagnetică. Date de sinteză asupra acestor aliaje pot fi găsite în lucrările lui Taylor [346] și Wallace [347].

În tabelul VIII. 8 prezentăm datele pentru 4 grupe de compuși avînd structura DyAl , AuCu_3 , Al_3Ni și CeCu_2 care sînt fie antiferomagnetici fie prezintă o tranziție de tip metamagnetic.

VIII. 13.4. Compuși antiferomagnetici ai uraniului

Compuși uraniului pot de asemenea să aibă o structură antiferomagnetică. Unele sisteme avînd structura de tip NaCl sînt prezentate în tabelul VIII. 9.

TABELUL VIII. 8

Exemple de compuși ai pămînturilor rare prezentînd ordine antiferomagnetică

Compusul	Structura	Date din măsurători paramagnetice		Date obținute din domeniul de ordine		Bibliografie
		M_{ef} (μ_B)	θ_p (K)	M_{or} (μ_B)	T_N (K)	
PrAl	CeAl	3,58	11,1		20; 19	[348—350]
NdAl	DyAl	3,52	—4,13		29; 25	[348—350]
GdAl	DyAl	8,15	64		42	[348, 351, 352]
TbAl	DyAl	10,0	10		72	[348, 351, 352]
NdIn ₃	AuCu ₃	3,62	—17		7	[353]
SmIn ₃	AuCu ₃				16	[353]
GdIn ₃	AuCu ₃	8,20	—85		45	[353]
TbIn ₃	AuCu ₃	10,05	—62		36	[353]
DyIn ₃	AuCu ₃	10,78	—35		23	[353]
HoIn ₃	AuCu ₃	10,65	—18		11	[353]
ErIn ₃	AuCu ₃	9,75	—10		6	[353]
Gd ₃ Ni	Al ₃ Ni	8,10	60	compuși ce prezintă tranziție metamagnetice	100	[354]
Tb ₃ Ni	Al ₃ Ni	10,0	—5		62	
Dy ₃ Ni	Al ₃ Ni	10,6	29		35	
Ho ₃ Ni	Al ₃ Ni	11,1	—6		20	
Er ₃ Ni	Al ₃ Ni	9,8	—5		9	
CeZn ₂	CeCu ₂	2,4	24		7	[355—357]
EuZn ₂	CeCu ₂	8,22	45		23; 20	
GdZn ₂	CeCu ₂	8,48	70		63	
TbZn ₂	CeCu ₂	9,62	58		55	
YbZn ₂	CeCu ₂	9,71	26		12	

Exemple de compuși antiferomagnetici ai uraniului
avind structura cristalină de tip NaCl

Compusul	T_N (K)	0 (K)	Bibliografie
UP	123	+3	[358]
UAs	182	32	[359, 360]
USb	213	95	[359]
UBi	290	115	[361]

VIII.13.5. Antiferomagneți amorfii

Shinkel și Rathenau [362] au studiat susceptivitatea magnetică a sticlelor $K_2O-B_2O_3$ conținând pînă la 45% MnO. Inversul susceptivității la aceste sticle, la temperaturi ridicate, urmează o relație de tip Curie-Weiss, valorile θ_p fiind negative. La temperaturi joase aceasta diferă de comportarea tipică evidențiată la materiale cristaline antiferomagnetice. Inversul susceptivității magnetice în loc să crească sau să devină constant sub T_N , continuă să scadă și se apropie de zero pe măsură ce temperatura scade.

S-au sugerat diferite modele în scopul justificării acestei comportări. Simpson [363] a propus un model de cîmp molecular plecînd de la premiza că în materialul amorf nu există o corelație între spinii ionilor magnetici vecini și deci sînt ioni ce nu au vecini magnetici. Acest model descrie curbura spre axa temperaturilor a inversului susceptivității magnetice, pe măsură ce temperatura descrește, cît și scăderea valorilor T_N ale materialelor amorfе. Modelul concordă în parte cu datele magnetice evidențiate la straturile subțiri Y-Fe oxidate [364] și sticle ale elementelor de tranziție 3d în matrice de P_2O_5 [365-367]. Alt model [368] ia în considerare natura amorfă a materialului în modul de distribuție a interacțiilor de schimb. O altă dezvoltare a modelului Heisenberg a fost propusă de Hasegawa [369] care însumează interacțiile după vecinii de ordinul unu și ordinul doi. Depinzînd de lărgimea distribuției relative a celor două interacții, susceptivitatea paralelă care descrește sub T_N , poate fi mai mare, egală sau mai mică cu cea corespunzînd materialului cristalin, iar susceptivitatea perpendiculară este constantă sub T_N . Acest model concordă cu rezultatele obținute în cazul aliajelor amorfе Mn-P-C deși acest sistem prezintă complicații ca urmare a prezenței unor faze magnetice [370].

Adăugarea componentei feromagnetice la susceptivitatea totală, determină curbura spre axa temperaturilor a susceptivității reciproce, sub T_N și apropierea de zero la $T = 0$ K [363, 366]. Totuși dacă $T \rightarrow 0$ K inversul susceptivității magnetice la aliajele de Y-Fe oxidate și a sticlelor $FeO-Fe_2O_3-P_2O_5$ [366] depinde ușor de temperatură.

Comportarea magnetică a sticlelor MnO- P_2O_5 [371] este justificată considerînd ionii Mn^{2+} cuplați antiferomagnetic, ioni care prezintă interacții de schimb negative cu 1, 2 sau 3 vecini cît și ioni izolați Mn^{2+} care prezintă interacții de schimb slabe. Ionii care prezintă interacții de schimb

mici conduc la o curbă spre axa temperaturilor a inversului susceptivității magnetice la temperaturi joase. Izotermele de magnetizare $M = f(H)$ prezintă o curbă spre axa cîmpurilor, iar magnetizarea crește pe măsură ce temperatura descrește la 1,73 K. Sub această temperatură magnetizarea devine ușor dependentă de temperatură și curbele $M = f(H)$ aproape se suprapun. Rezultatele sînt interpretate considerînd un hamiltonian de tip Heisenberg. Ordine de tip mictomagnetice s-au observat de asemenea în sticle magnetice [372–374]. Adesea în descrierea comportării magnetice a acestor sticle se folosește termenul de *sferomagnetism* [375]. Acesta reprezintă un tip de ordine derivată din cea feromagnetică respectiv antiferomagnetică și apare în cazul cînd interacțiile de schimb sînt distribuite în jurul valorii de zero atît pozitiv cît și negativ.

BIBLIOGRAFIE

1. L. NÉEL, Ann. de Phys., **17**, 64 (1932).
2. L. NÉEL, Ann. de Phys., **5**, 232 (1936); C.R. Acad. Sci. Paris, **203**, 304 (1936).
3. L. NÉEL, Ann. de Phys., (12), **3**, 137 (1948).
4. L. HULTHÉN, Proc. Amst. Acad. Sci., **39**, 190 (1936).
5. H. BIZETTE, Ann. de Phys., **1**, 316 (1946).
6. C. G. SHULL, J. S. SMART, Phys. Rev., **76**, 1256 (1949);
C. G. SHULL, W. A. STRAUSSER, E.O. WOLLAN, Phys. Rev., **83**, 333 (1951).
7. E. F. BERTAUT, J. Phys., **32**, C1–462 (1971).
8. E. F. BERTAUT, Ann. Phys., **7**, 203 (1972).
9. R. A. ERICKSON, Phys. Rev., **90**, 779 (1953).
10. H. A. KRAMERS, Physica, **1**, 182 (1934).
11. P. W. ANDERSON, Phys. Rev., **79**, 705 (1950).
12. T. NAGAMIYA, K. YOSIDA, R. KUBO, Adv. Phys., **4**, 1 (1955).
13. J. H. VAN VLECK, J. Phys. Rad., **12**, 262 (1951).
14. J. B. GOODENOUGH, *Magnetism and Chemical Bond*, Interscience Publishers, 1963.
15. J. H. VAN VLECK, J. Chem. Phys., **9**, 85 (1941).
16. J. S. SMART, Phys. Rev., **86**, 968 (1952).
17. D. TER HAAR, M. E. LINES, Phil. Trans. Roy. Soc., **A254**, 521 (1962).
18. R. A. TAHIR-KHELI, H. B. CALLEN, H. JARRET, J. Phys. Chem. Sol., **27**, 23 (1966).
19. A. B. LIDIARD, Rept. Progr. Phys., **25**, 441 (1962).
20. H. BIZETTE, B. TSAI, C.R. Acad. Sci. Paris, **238**, 1575 (1954).
21. H. BIZETTE, C. SQUIRE, T. TSAI, C.R. Acad. Sci. Paris, **207**, 449 (1938).
22. R. W. MILLAR, J. Amer. Chem. Soc., **50**, 1875 (1929).
23. P. W. ANDERSON, Phys. Rev., **86**, 694 (1952).
24. J. S. SMART, *Effective Field Theories of Magnetism*, Saunders, Philadelphia, 1966.
25. T. OGUCHI, Progr. Theor. Phys., **13**, 148 (1955).
26. Referință [24] p. 89–92.
27. J. C. FISHER, J. Phys. Chem. Sol., **10**, 4 (1959).
28. H. L. DAVIS, Phys. Rev., **120**, 789 (1960).
29. P. W. KASTELEIJN, J. VAN KRANENDONK, Physica, **22**, 317 (1956).
30. R. KUBO, Phys. Rev., **87**, 568 (1952).
31. I. NEGOVETIC, J. KONSTANTINOVIC, Sol. St. Com., **13**, 249 (1973);
P. HELLER, G. B. BENEDEK, Phys. Rev. Lett. **3**, 428 (1962).
32. YIN-YUAN LI, Phys. Rev., **84**, 721 (1951).
33. G. S. RUSHBROOKE, P. J. WOOD, Mol. Phys., **6**, 409 (1963).
34. A. DANIELIAN, K. W. H. STEVENS, Proc. Roy. Soc., **B70**, 326 (1957).
35. H. BETHE, Z. PHYSIK, **71**, 205 (1931).
36. L. HULTHÉN, Arkiv. Mat. Astron. Fyzik., **26A**, 1 (1938).
37. G. HELLER, H. A. KRAMERS, Proc. Roy. Acad. Sci. Amsterdam, **37**, 378 (1934).
38. A. HERPIN, *Theorie du Magnetism*, Biblioteque des Sciences et Techniques Nucleaires, Paris, 1968.
39. J. VAN KRANENDONK, J. H. VAN VLECK, Rev. Mod. Phys., **30**, 1 (1958).

40. F. KEEFER, *Handbuch der Physik*, Band XVIII/2, Springer, Verlag, 1966.
41. C. G. SHULL, M. K. WILKINSON, *Rev. Mod. Phys.*, **25**, 100 (1953).
42. K. P. SINHA, *Lecture presented at International Course Trieste*, 1972.
43. J. S. KOUVEL, H. BROOKS, *Techn. Rept.*, **198**, Harvard University 1957, citat de [11].
44. G. PEPE, *J. Phys. Chem. Sol.*, **35**, 433 (1974).
45. M. BONFANTE, B. HENNION, F. MOUSSA, G. PEPE, *Sol. St. Com.*, **10**, 553 (1972).
46. M. KOHGI, Y. ISHIKAWA, Y. ENDOH, *Sol. St. Com.*, **11**, 391 (1972).
47. M. F. COLLINS, V. K. TONDON, W. J. L. BUYERS, *Int. J. Mag.*, **4**, 17 (1973).
48. B. HENNION, F. MOUSSA, *Ann. Phys.*, **7**, 233 (1972).
49. M. HUTCHINGS, E. J. SAMUELSSEN, *Phys. Rev.*, **B6**, 3447 (1972).
50. J. SAKURAI, W. J. BRUYERS, R. A. COWLEY, C. DOLLING, *Phys. Rev.*, **167**, 510 (1968).
51. M. E. LINES, *Phys. Rev.*, **139**, A1304 (1965).
52. M. E. LINES, *Phys. Rev.*, **135**, A1336 (1964).
53. S. V. TYABLIKOV, *Ukr. Mat. Zh.*, **11**, 287 (1959).
54. H. B. CALLEN, *Phys. Rev.*, **130**, 890 (1963).
55. R. H. SWENDSEN, *Phys. Rev.*, **B11**, 1935 (1975).
56. M. BLOCH, *Teză, Universitatea Paris*, No. 5376, 1965, *J. Appl. Phys.*, **34**, 1151 (1963).
57. T. OGUCHI, A. HONMA, *J. Appl. Phys.*, **34**, 1153 (1963).
58. P. M. RICHARDS, *Phys. Rev. Lett.*, **27**, 1800 (1971).
59. S. A. SCALES, H. A. GERSCH, *Phys. Rev. Lett.*, **23**, 917 (1972).
60. J. KONDO, K. YAMAJI, *Progr. Theor. Phys.*, **47**, 807 (1972).
61. S. A. SCALES, H. A. GERSCH, *J. Stat. Phys.*, **7**, 95 (1973).
62. K. FUJII, *Progr. Theor. Phys.*, **51**, 1283 (1974).
63. S. KATSURA, F. MATSUBARA, *Phys. Lett.*, **36A**, 97 (1971).
64. R. C. JONES, S. F. EDWARDS, *J. Phys.*, **C4**, 1194 (1971).
65. C. F. OSBORNE, *J. Phys.*, **C4**, 2929 (1971).
66. D. J. BREED și colab., *J. Appl. Phys.*, **41**, 1267 (1970).
67. R. A. TAHIR-KHELI, *Phys. Rev.*, **B6**, 2826 (1972).
68. L. R. WALKER, B. C. CHAMBERS, D. HONE, H. CALLEN, *Phys. Rev.*, **B5** 1144 (1972).
69. M. E. FISHER, *Proc. Roy. Soc.*, **A254**, 66 (1960).
70. I. SYOZI, *Progr. Theor. Phys.*, **34**, 189 (1965).
71. I. SYOZI, S. MIYAZIMA, *Progr. Theor. Phys.*, **36**, 1083 (1966).
72. H. MASHIYAMA, S. NARA, *Phys. Rev.*, **B7**, 3119 (1973).
73. D. P. LANDAU, B. E. KEEN, B. SCHNEIDER, W. P. WOLF, *Phys. Rev.*, **B3**, 2310 (1971).
74. W. P. WOLF, B. SCHNEIDER, D. P. LANDAU, B. E. KEEN, *Phys. Rev.*, **B5**, 4472 (1972).
75. C. G. B. GARRETT, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1154 (1951).
76. J. KANAMORI, *Progr. Theor. Phys.*, **35**, 16 (1966).
77. K. MOTIZUKI, *J. Phys., Soc. Jap.*, **14**, 759 (1959).
78. K. YAMADA, J. KANAMORI, *Progr. Theor. Phys.*, **38**, 541 (1967).
79. R. BIDAUX, P. CARRARA, B. VIVET, *J. Phys. Chem. Sol.*, **23**, 2453 (1973).
80. C. DOMB, R. B. POTTS, *Proc. Roy. Soc.*, **A210**, 125 (1951).
81. C. FAN, F. Y. WU, *Phys. Rev.*, **179**, 560 (1969).
82. S. KATSURA, A. NARITA, *Progr. Theor. Phys.*, **50**, 1426 (1973).
83. T. HORIGUCHI, T. MORITA, *Phys. Lett.*, **A41**, 9 (1972).
84. S. KATSURA, S. FUJIMORI, *J. Phys.*, **C7**, 2506 (1974).
85. B. N. RAO, Y. L. WANG, *J. Phys. Chem. Sol.*, **35**, 699 (1974).
86. L. REATTO, *Phys. Rev.*, **B5**, 204 (1972).
87. H. BIZETTE, *J. Phys. Rad.*, **12**, 161 (1951).
88. R. SERBER, *Phys. Rev.*, **45**, 461 (1934).
89. J. C. SLATER, *Quarterly Progress Report MIT*, Iulie 15, 1 și Octombrie 15, 1 (1953).
90. G. W. PRATT, *Quarterly Progress Report MIT*, Iulie 15, 27 și octombrie 28 (1953).
91. J. YAMASHITA, *J. Phys. Soc. Jap.*, **9**, 339 (1954).
92. C. ZENER, *Phys. Rev.*, **82**, 403 (1951).
93. P. W. ANDERSON, și colab., citat în lucrarea [12].
94. L. PAULING, *J. Phys. Chem.*, **1**, 280 (1933).
95. M. SHIMIZU, *Progr. Theor. Phys.*, **3**, 416 (1952).
96. R. BLOCK, L. JANSEN, în *Quantum Science Methods and Structure*, Editori J.L. Calais, O. Goscinski, J. Linderbergen și Y. Ohn, Plenum Press, New York, 1976, p. 123;
L. JANSEN, R. BLOCK, *Physica*, **36-38B**, 1012 (1977);
L. JANSEN, R. BLOCK, *Angew. Chem. Int. Eng. Ed.*, **16**, 294 (1966).
97. P. W. ANDERSON, *Phys. Rev.*, **115**, 2 (1959).
98. C. HERRING în *Magnetism*, Ed. G.T. RADO și H. SUHL, Academic Press New York, 1963, Vol. II B, p. 1.
99. S. V. VONSOVSKI, A. KARPENKO în *Encyclopedia of Physics*, Ed. S. Flüge, Springer, Berlin, 1968, Vol. XVIII/1 (Magnetism), p. 265.

100. S. METHFESSEL, D. C. Mattis, *ibid* p. 389.
101. D. J. NEWMAN, *Physica*, **86-88 B**, 1018 (1977).
102. C. VAN KALKEREN, W. W. SCHMIDT, R. BLOCK, *Physica*, **97B**, 315 (1979).
103. P. W. ANDERSON in *Solid State Physics*, Ed. F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press, New York, 1963, vol. 14, p. 99.
104. J. M. BACKER, *Rep. Progr. Phys.*, **34**, 109 (1971).
105. R. J. ELLIOT, M. F. THORPE, *J. Appl. Phys.*, **39**, 802 (1968).
106. G. M. COPLAND, D. J. NEWMAN, *J. Phys.*, **C**, *Solid State Phys.*, **5**, 3253 (1972).
107. P. M. LEVY in *Magnetic Oxides*, Ed. D. J. Craik, Wiley, London 1975, p. 181.
108. K. H. J. STEVENS, *Phys. Repts.*, **24**, 1 (1976).
109. N. FUCHIKAMI, *J. Phys. Soc. Japan*, **28**, 871 (1970).
110. N. L. HUANG, R. ORBACH, *Phys. Rev.*, **154**, 487 (1967).
111. N. L. HUANG, *Phys. Rev.*, **157**, 378 (1967); **164**, 636 (1967).
112. L. F. MATTHEISS, *Phys. Rev.*, **B2**, 3918 (1970).
113. D. J. NEWMAN, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **6**, 2203 (1973).
114. D. J. NEWMAN, B. F. LAU, *J. Phys., C, Solid State Phys.*, **7**, 2283 (1974).
115. D. J. NEWMAN, *J. Phys., C, Solid State Phys.*, **5**, 1089 (1972).
116. S. FREEMAN, *Phys. Rev.*, **B7**, 3960 (1973).
117. D. J. NEWMAN, *Adv. Phys.*, **20**, 197 (1971).
118. L. J. DE JONGH, B. BLOCK, *Physica*, **79B**, 568 (1975).
119. K. N. SHRIVASTAVA, V. JACCARINO, *Phys. Rev.*, **B13**, 299 (1976).
120. B. BLEANEY, K. D. BOWERS, *Proc. Roy. Soc. London*, **A214**, 451 (1952).
121. D. J. HODGSON, *Progr. Inorg. Chem.*, **19**, 173 (1975).
122. E. SINN, *Coord. Chem. Rev.*, **8**, 313 (1970).
123. R. L. MARTIN, in *New Pathways in Inorganic Chemistry*, Ed. E. Ebsworth et al, Cambridge Univ. Press, London, 1968, p. 175.
124. R. W. JOTHAM, S. F. KETTLE, J. A. MARKS, *J. Chem. Soc. Dalton*, 428 (1972).
125. P. J. HAY, J. C. THIBEAULT, R. HOFFMANN, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4884 (1975).
126. O. KAHN, B. BRIAT, *J. Chem. Soc. Faraday II*, **72**, 268 și 1441 (1976).
127. M. A. RUDERMAN, C. KITTEL, *Phys. Rev.*, **96**, 99 (1954).
128. T. KASUYA, *Progr. Theor. Phys.*, **16**, 45 (1956).
129. K. YOSHIDA, *Phys. Rev.*, **106**, 893 (1957).
130. J. SAKURAI și colab., *J. Phys. Chem. Sol.*, **34**, 1305 (1973).
131. K. SEKIZAWA, K. YAMKOUCHI, *J. Phys. Soc. Japan*, **21**, 684 (1966).
132. G. T. ALFIERI, E. BANKS, K. KANEMATSU, *J. Appl. Phys.*, **37**, 1254 (1966).
133. H. W. DE WIJN, K. H. J. BUSCHOW, A. M. VAN DIEPEN, *Phys. Stat. Sol.*, **30**, 759 (1968).
134. J. PIERRE, *Sol. St. Com.*, **7**, 16 (1969).
135. E. BURZO, I. URSU, J. PIERRE, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **51**, 463 (1972).
136. M. BELAKHOVSKY, J. PIERRE, D. K. RAY, *Phys. Rev.*, **B6**, 939 (1972).
137. Y. SHIMADA, H. HACKER, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **53**, 501 (1972).
138. L. CORLISS, J. HASTINGS, R. WEISS, *Phys. Rev. Lett.*, **3**, 211 (1959).
139. V. N. BIKOV, V. S. GOLOVKIN, N. V. AGEEV, V. A. LEVDIK, S. I. VINOGRADOV, *Dokl. Acad. Nauk. SSSR*, **128**, 1153 (1959).
140. G. E. BACON, *Acta. Cryst.*, **14**, 823 (1961).
141. G. SHIRANE, W. J. TAKEI, *J. Phys. Soc. Jap.*, **17**, Supl. B-III, 35 (1962).
142. P. J. BROWN, C. WILKINSON, J. B. FORSYTH, R. NATHANS, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **85**, 1185 (1965).
143. S. ASANO, J. YAMASHITA, *Progr. Theor. Phys.*, **49**, 373 (1973).
144. S. ASANO, J. YAMASHITA, *J. Phys. Soc. Jap.*, **23**, 714 (1967).
145. S. ASANO, J. YAMASHITA, *J. Phys. Soc. Jap.*, **31**, 1000 (1971).
146. Y. ISHIKAWA, *The Science Reports of the Tôhoku University*, Vol. LVIII, 152 (1975).
147. A. W. OVERHAUSER, *Phys. Rev.*, **128**, 1437 (1962).
148. V. CELLI, N. D. MERMIN, *Phys. Rev.*, **140**, A839 (1965).
149. D. R. PENN, *Phys. Rev.*, **142**, 350 (1966).
150. W. M. LOMER, *Proc. Phys. Soc.*, **80**, 489 (1962).
151. T. L. LOUCKS, *Phys. Rev.*, **139**, A1181 (1965).
152. J. GRAEBNER, J. A. MARCUS, *J. Appl. Phys.*, **37**, 1262 (1966).
153. A. ARROTT, S. A. WERNER, H. KENDRIK, *Phys. Rev. Lett.*, **14**, 1022 (1965).
154. M. K. WILKINSON, E. O. WOLLAN, W. C. KOEHLER, J. W. GABLE, *Phys. Rev.*, **127**, 2080 (1962).
155. W. KOEHLER, R. M. MOON, A. L. TREGO, A. R. MACKINTOSH, *Phys. Rev.*, **151**, 405 (1966).
156. W. YOUNG, *J. Phys.*, **F5**, 2343 (1975).
157. J. C. SLATER, *Phys. Rev.*, **32**, 538 (1951).
158. T. MATSUBARA, *Proc. Int. Conf. Theor. Phys., Kyoto*, 1973.
159. J. DES CLOISEAUX, *J. Phys. Rad.*, **20**, 606 și 751 (1959).

158. P. A. FEDDERS, P. C. MARTIN, Phys. Rev., **143**, 245 (1966).
159. M. J. MORRIS, J. F. CORNWELL, J. Phys., **C1**, 1145 (1968).
160. A. S. BARKER, B. I. HALPERIN, T. M. RICE, Phys. Rev. Lett., **20**, 384 (1968).
161. T. M. RICE, A. S. BARKER, B. I. HALPERIN, D. B. MCWHAN, J. Appl. Phys., **40**, 1337 (1969).
162. A. S. BARKER, J. A. DITZENBERGER, Phys. Rev., **B1**, 4378 (1970).
163. J. RATH, J. CALLAWAY, Phys. Rev., **B8**, 5398 (1973).
164. J. B. SOKOLOFF, Phys. Rev., **185**, 770 (1969).
165. S. H. LIU, Phys. Rev., **B2**, 2664 (1970).
166. B. E. A. FISHER, J. Phys. C, **4**, 2695 (1971).
167. B. E. A. FISHER, J. Phys. F, **2**, 806 (1972).
168. Y. HAMAGUCHI, E. O. WOLLAN, W. C. KOEHLER, Phys. Rev., **138**, A737 (1965).
169. H. B. MOLLER, A. L. TREGO, A. R. MACKINTOSH, Sol. St. Com., **3**, 137 (1965).
170. T. J. BASTOW, Proc. Phys. Soc., **88**, 935 (1966).
171. L. M. FALICOV, D. R. PENN, Phys. Rev., **158**, 476 (1967).
172. K. MOTIZUKI, A. KOTANI, T. NAGAMIYA, J. Appl. Phys., **39**, 1098 (1968).
173. A. SHIBATANI, K. MOTIZUKI, T. NAGAMIYA, Phys. Rev., **177**, 984 (1969).
- A. KOTANI, J. Phys. Soc. Jap., **29**, 93 (1970).
174. A. KOTANI, J. Phys. Soc. Jap., **36**, 103 (1974).
175. S. K. SINHA și colab., Phys. Rev. Lett., **23**, 311 (1969).
176. J. ALS-NIELSEN, O. W. DIETRICH, Phys. Rev. Lett., **22**, 290 (1969).
177. G. C. FLETCHER, J. Phys., **F1**, 177 (1971);
178. M. GILLAN, J. Phys., **F3**, 1874 (1973).
179. Y. ENDOH, Y. ISHIKAWA, J. Phys. Soc. Jap., **30**, 1614 (1971).
180. G. E. BACON și colab., Proc. Roy. Soc., **A241**, 223 (1957).
181. S. C. ABRAHAMS și colab., Phys. Rev., **127**, 2052 (1962).
182. F. HEINIGER, Phys. Kondens. Materie, **5**, 285 (1966).
183. J. HUBBARD, Proc. Roy. Soc., **A276**, 238 (1963).
184. C. HERRING, in *Magnetism* vol. IV, Ed. G.T. Rado H. Suhl, Academic Press, 1966, p. 273.
185. J. NAGAOKA, Phys. Rev., **147**, 392 (1966).
186. J. B. SOKOLOFF, Phys. Rev., **B2**, 3707 (1970).
187. L. G. CARON, G. KEMENY, Phys. Rev., **B4**, 150 (1971).
188. W. LANGER, M. PLISCHKE, D. MATTIS, Phys. Rev. Lett., **23**, 1448 (1969) și crata in Phys. Rev. Lett., **24**, 635 (1970).
189. D. R. PENN, Phys. Lett., **26A**, 509 (1968).
190. A. C. HEWSON, U. LINDNER, Phys. St. Sol. (b), **42**, K185 (1970).
191. R. A. BARI, T. A. KAPLAN, Phys. Lett., **33A**, 400 (1970).
192. R. J. JELLITO, Z. NATURF., **27a**, 1394 (1972).
193. C. MEHROTRA, K. S. VISWANATHAN, Phys. Rev., **B7**, 559 (1973).
194. T. ARAI, Phys. Rev., **B4**, 216 (1971).
195. U. LINDNER, A. C. HEWSON, Phys. St. Sol. (b), **62**, 603 (1974).
196. L. M. ROTH, Phys. Rev., **184**, 451 (1969).
197. U. BRANDT, Z. Physik, **257**, 320 (1972).
198. I. S. JACOBS, P. E. LAWRENCE, Phys. Rev., **164**, 866 (1967).
199. vezi J. BECQUEREL, *Le Magnetisme*, Institut International de Cooperation Intellectuelle, CNRS, Paris 1940, p. 97.
200. J. BECQUEREL, J. de Physique, **10**, 10 (1939).
201. L. NÉEL, *Les electrons dans les métaux*, R. Stoops, Brussels 1955, p. 251;
L. NÉEL, C.R. Acad. Sci. Paris, **242**, 1549 (1956).
L. NÉEL, Nuovo Cimento (Suppl), **6**, 942 (1957).
202. C. J. GORTER, T. VAN PESKI-TINBERGEN, Physica, **22**, 273 (1956).
203. A. ITO, K. ONO, J. Phys. Soc. Jap., **20**, 784 (1965).
204. C. STARR, F. BITTER, A. R. KAUFMANN, Phys. Rev., **58**, 977 (1940).
205. H. BIZETTE, C. TERRIER, B. TSAI, C.R. Acad. Sci. Paris, **243**, 895 (1956).
206. A. A. SANIYOKVALOV și colab., JETP, **54**, 1341 (1968).
207. A. I. MITSEK, A. S. NOSKOV, N. P. KOLMAKOVA, Phys. Stat. Sol., **41**, 801 (1970).
208. L. HOLMES, M. SCHREIBER, J. Appl. Phys., **37**, 968 (1966).
209. G. BUSCH și colab., Phys., Lett., **6**, 79 (1963).
210. G. BUSCH, O. VOGT, F. HULLIGER, Phys. Lett., **15**, 301 (1965).
211. G. BUSCH, P. SCHWOB, O. VOGT, Phys. Lett., **23**, 636 (1966).
212. G. BUSCH, J. Appl. Phys., **38**, 1386 (1967).
213. A. NARATH, Phys. Rev., **139**, A1221 (1965).
214. I. S. JACOBS, P. E. LAWRENCE, J. Appl. Phys., **35**, 996 (1964).
215. H. CHIHARA, T. SINODA, S. SEKI, J. Phys. Soc. Jap., **19**, 1888 (1964).

216. L. HOLMES, M. SCHRIEBER, *Phys. Rev.*, **167**, 449 (1968).
217. I. S. JACOBS, *J. Appl. Phys.*, **34**, 1106 (1963).
218. P. F. BONGERS, U. ENZ, *Sol. St. Commun.*, **4**, 153 (1966).
219. J. L. FERON și colab., *Les Elements des Terres Rares*, Vol. I, Edit. CNRS, p. 75, 1970.
220. E. BURZO, *Rev. Roum. Phys.*, **15**, 573 (1970).
221. J. KANAMORI, *Progr. Theor. Phys.*, **20**, 890 (1958).
222. S. YOMOSA, *J. Phys. Soc. Jap.*, **15**, 1068 (1960).
223. B. R. HEAP, *Proc. Phys. Soc.*, **80**, 248 (1962).
224. K. ONO, A. ITO, T. FUJITA, *J. Phys. Soc. Jap.*, **19**, 2119 (1964).
225. J. W. STOUT, C. L. BRANDT, C. TRAPP, *Proc. of IXth Int. Conf. on Low Temperature Physics*, Columbus, Ohio, Plenum Press, 1965, p. 887.
226. A. I. MITSEK, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **59**, 309 (1973) și referințele.
227. K. TOMPA, F. TOTH, G. GRÜNER, *Phys. Stat. Sol.*, **22**, K 11 (1967).
228. W. L. ROTH, *Phys. Rev.*, **110**, 1333 (1958); **111**, 722 (1958).
229. M. E. FINE, F. B. KOCH, *J. Appl. Phys.*, **39**, 2478 (1968).
230. L. W. ROTH, *Acta. Cryst.*, **13**, 140 (1960).
231. B. VAN LAAR, *Phys. Rev.*, **A133**, 584 (1965).
232. B. VAN LAAR, J. SCHWEIZER, R. LEMAIRE, *Phys. Rev.*, **141**, 538 (1966).
233. T. NAGAMIYA, S. SAITO, Y. SHIMOMURA, E. UCHIDA, *J. Phys. Soc. Jap.*, **20**, 1285 (1965).
234. D. C. KHAN, R. A. ERICKSON, *Phys. Rev.*, **B1**, 2243 (1970).
235. J. R. SINGER, *Phys. Rev.*, **104**, 929 (1956).
236. D. E. COX, *IEEE Trans. Magn. MAG.*, **8**, 161 (1972).
237. B. F. BERTAUT, *Acta. Cryst.*, **A24**, 217 (1968).
238. W. L. ROTH, G. A. SLACK, *J. Appl. Phys.*, **31**, 325S (1961).
239. H. A. ALPERIN, *J. Appl. Phys.*, **31**, 345S (1960); *J. Phys. Soc. Jap.*, **17**, Suppl. B3, 12 (1962).
240. C. H. LA BLANCHETAIS, *J. Phys. Rad.*, **12**, 765 (1951).
241. Y. SHIMOMURA, I. TSUBOKAWA, *J. Phys. Soc. Jap.*, **9**, 19 (1954).
242. N. PERAKIS, F. KEM, C. R. Acad. Sci. Paris, **B269**, 281 (1969).
243. P. W. PALMBERG, R. E. DE WAMES, L. A. VREDEVAL, *Phys. Rev. Lett.*, **21**, 682 (1968).
244. R. LINDSAY, *Phys. Rev.*, **84**, 569 (1951).
245. T. A. MAMEDOV, *Fiz. Met. Met.*, **26**, 178 (1968).
246. A. N. COOKE, K. A. GEHRING, R. LAZENBY, *Proc. Phys. Soc.*, **85**, 967 (1965).
247. J. W. CABLE, M. F. WILKINSON, E. O. WOLLAN, *Phys. Rev.*, **118**, 950 (1960).
248. J. W. STOUT, R. C. CHISHOLM, *J. Phys. Soc. Jap.*, **17**, Suppl. B1, 522, (1962).
249. A. YOSHIMORI, *J. Phys. Soc. Jap.*, **14**, 807, (1959).
250. R. A. ERICKSON, *Phys. Rev.*, **85**, 745 (1952).
251. J. A. GONZALO, D. E. COX *Ann. Fiz.*, **66**, 407 (1970).
252. M. YUZURI, M. YAMADA, *J. Phys. Soc. Jap.*, **15**, 1845 (1960).
- L. HOLLAN, *Ann. Chim.*, **1**, 437 (1966).
- H. WATTANABE, Y. NAKAGAWA, K. SATO, *J. Phys. Soc. Jap.*, **20**, 2244 (1965).
253. E. O. WOLLAN, W. C. KOEHLER, M. K. WILKINSON, *Phys. Rev.*, **110**, 638 (1958).
254. W. J. DE HAAS, B. H. SCHULTZ, J. KOOLHAAS, *Physica*, **7**, 57 (1940).
255. M. K. WILKINSON, J. W. CABLE, E. O. WOLLAN, W. C. KOEHLER, *Phys. Rev.*, **113**, 497 (1959).
256. H. BIZETTE, C. TERRIER, B. TSAI, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **245**, 507 (1957).
257. H. BIZETTE, C. TERRIER, B. TSAI, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **246**, 251 (1958).
258. I. TSUBOKAWA, *J. Phys. Soc. Jap.*, **14**, 196 (1959).
259. I. TSUBOKAWA, *J. Phys. Soc. Jap.*, **15**, 2109 (1960).
260. J. W. CABLE, M. K. WILKINSON, E. O. WOLLAN, W. C. KOEHLER, *Phys. Rev.*, **125**, 1860 (1962).
261. H. BIZETTE și colab., *J. Phys. Rad.*, **20**, 421 (1959).
- L. G. VAN UITERT și colab., *J. Appl. Phys.*, **36**, 1029 (1965).
262. R. B. MURRAY, *Phys. Rev.*, **128**, 1570 (1962);
- R.B. MURRAY, L. D. ROBERTS, *Phys. Rev.*, **100**, 1067 (1955).
263. T. HIRONE, S. MAEDA, I. TSUBOKAWA, N. TSUYA, *J. Phys. Soc. Jap.*, **11**, 1083 (1956).
264. F. LOTGERING, E. GORTER, *J. Phys. Chem. Sol.*, **3**, 238 (1957).
265. A. I. SNOW, *Rev. Mod. Phys.*, **25**, 127 (1953).
266. R. WENDLING, J. WUCHER, C. R. Acad. Sci. Paris, **259**, 2691 (1960).
267. W. J. TAKEI, D. E. COX, G. SHIRANE, *Phys. Rev.*, **129**, 2008 (1963).
268. K. ADACHI, *J. Phys. Soc. Jap.*, **16**, 2187 (1961).
269. H. NAGASAKI, I. WAKABAYASHI, S. MINOMURA, *J. Phys. Soc. Jap.*, **30**, 2405 (1969).
270. A. ANDERSEN, *Acta, Chem. Scand.*, **14**, 919 (1960).

271. R. BENOIT, J. Chem. Phys., 25, 119 (1955).
272. S. S. SIDHU, D. MANEGHETTI, Phys. Rev., 91, 435 (1953).
273. S. S. SIDHU, L. HEATON, M. H. MUELLER, J. Appl. Phys., 30, 1323 (1959).
274. J. T. SPARKS și colab., J. Appl. Phys., 31, 356S (1960).
275. N. GRAZDANKINA, D. GURFEL, JETP, 35, 907 (1958).
276. N. KUNITOMI, Y. HAMAGUCHI, S. ANZAI, J. Phys., 25, 568 (1964).
277. N. M. SIROTA, G. I. MAKOVETKI, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 170, 1900 (1967).
278. I. D. WASSCHER, Sol. St. Com., 3, 169 (1965).
279. L. M. CORLISS, N. ELLIOTT, J. M. HASTINGS, R. L. SASS, Phys. Rev., 12, 1402 (1961).
280. I. TSUBOKAWA, J. Phys. Soc. Jap., 11, 662 (1956); 15, 2243 (1960).
281. K. MASUMOTO, T. HIIHARA, T. NAMIGACHI, J. Phys. Soc. Jap., 17, 1209 (1962).
282. F. M. A. CARPAY, Phillips Res. Repts., Suppl. Nr. 10 (1968).
283. I. TSUBOKAWA, J. Phys. Soc. Jap., 14, 1120 (1959).
284. D. BACON, Usp. Fiz. Nauk., 8, 335 (1963).
285. R. M. BOZORTH, V. KRAMER, J. Phys. Rad., 20, 393 (1959).
286. T. R. McGUIRE, M. W. SHAFER, J. Appl. Phys., 39, 1130 (1968).
287. W. N. HANSEN, M. GRIFFEL, J. Chem. Phys., 30, 913 (1959).
288. E. O. WOLLAN și colab., Phys. Rev., 112, 1132 (1958).
289. G. K. WERTHEIM, H. J. GUGGENHEIM, D.N.E. Buchanan, Sol. St. Com., 5, 537 (1967).
290. U. BERTELSEN, J. M. KNUDSEN, H. KROGH, Phys. Stat. Sol., 22, 59 (1967).
291. R. NYHOLM, R. G. SHARPE, J. Chem. Sol., 3579 (1952).
292. R. BOZORTH, J. NIELSEN, Phys. Rev., 110, 879 (1958).
293. T. J. MARTIN, Phys. Lett., 17, 83 (1965).
294. J. B. GOODENOUGH, Phys. Rev., 117, 1442 (1960).
295. S. FONER, Phys. Rev., 130, 183 (1963);
H. SHAKET, S. SHTRIKMAN, Sol. St. Com., 6, 425 (1968).
296. A. KNAPPWOST, H. LECHERT, W. GUNSSSEN, Z. Phys. Chem., Neue Folge, 47, 207 (1965).
297. L. M. CORLISS și colab., J. Appl. Phys., 36, 1099 (1965).
298. L. M. CORLISS și colab., Phys. Rev., 93, 893 (1954).
299. H. BIZETTE, R. CHEVALIER, B. TSAI, C.R. Acad. Sci. Paris, 236 2043 (1953).
300. C. GUILLAUD, J. Phys. Rad., 12, 489 (1951).
301. F. MORIN, Phys. Rev., 78, 819 (1950).
302. L. NÉEL, R. PAUTHENET, C.R. Acad. Sci. Paris, 234, 2172 (1952).
303. S. T. LIN, J. Phys. Soc. Japan, 17, Supl. B1, 226 (1962).
304. S. FRIER și colab., Phys. Lett., 2, 191 (1962).
305. G. SHIRANE, S. J. PICKART, Y. ISHIKAWA, J. Phys. Soc. Jap., 14, 1352 (1959).
306. I. YSHIKAWA, S. AKIMOTO, J. Phys. Soc. Jap., 13, 1298 (1950).
307. J. J. STICKLER, G. S. HELLER, J. Appl. Phys., 33, 1302S (1962).
308. R. J. JOENK, J. Appl. Phys., 34, 1097 (1963).
309. C. C. STEPHENSON, D. SMITH, J. Chem. Phys., 49, 1818 (1948).
310. I. AKIMITSU, Y. ISHIKAWA, Y. ENDOH, Sol. St. Com., 8, 87 (1970).
311. G. SHIRANE, S. I. PICKART, R. NATHANS, Y. ISHIKAWA, J. Phys. Chem. Sol., 10, 35 (1959).
312. H. BIZETTE, B. TSAI, C.R. Acad. Sci. Paris, 242, 2124 (1956).
313. G. S. HELLER și colab., J. Appl. Phys., 34, 1033 (1963).
314. L. G. VAN UITERT și colab., J. Phys. Chem. Sol., 25, 1447 (1964).
315. I. N. KALINKINA, V. N. NOSTRIUKOV, Sov. Phys. Sol. State, 8, 137 (1966).
316. R. ALIKHANOV, JETP, 36, 1690 (1959).
317. A. BOROVIK-ROMANOV, M. P. ORLOVA JETP, 31, 579 (1956).
318. S. PICKART, Bull. Am. Phys. Soc., 5, 357 (1960).
319. D. W. FORESTER, N. C. KOON, J. Appl. Phys., 40, 1316 (1969).
320. V. C. SRIVASTAVA, J. Appl. Phys., 41, 1190 (1970).
321. K. ONO, A. ITO, J. Phys. Soc. Jap., 19, 899 (1964).
322. R. A. ALIKHANOV, JETP, 39, 1481 (1960).
323. S. ARAYS, K. V. RAO, H. U. ASTRON, T. F. DE YOUNG, Physica Scripta, 8, 109 (1973).
324. T. F. DE YOUNG, S. ARAYS, E. E. ANDERSON, AIP Conf. Proc., 5, 517 (1972).
325. S. S. ABDUL-NOOR, J. G. BOOTH, Phys. Lett., 43A, 381 (1973).
326. S. ARAYS, K. V. RAO, E. E. ANDERSEN, Sol. St. Com., 16, 331 (1975).
327. T. KOHARA, K. ASAYAMA, J. Phys. Soc. Jap., 39, 1263 (1975) și referințele.
328. D. MENEGHETTI, S. S. SIDHU, Phys. Rev., 105, 130 (1957).
329. G. E. BACON, I. W. DUNMUR, J. H. SMITH, R. STREET, Proc. Roy. Soc., A241, 223 (1957).
330. T. J. HICKS, A. R. PEPPER, J. H. SMITH, J. Phys., C1, 1683 (1968).
331. T. YAMAOKA, M. MEKATA, H. TAKAKI, J. Phys. Soc. Jap., 31, 301 (1971).
332. H. TAKENAKA, K. ASAYAMA, J. Phys. Soc. Jap., 35, 734 (1973).

333. Y. ISHIKAWA, Y. ENDOH, J. Phys., **32**, C1-1017 (1971).
334. Y. ISHIKAWA, Y. ENDOH, S. IKEDA, J. Phys. Soc. Jap., **35**, 1616 (1973).
335. S. IKEDA, Y. ISHIKAWA, J. Phys. Soc. Jap., **39**, 332 (1975).
336. G. E. BACON, I. W. DUNNUN, J. H. SMITH, R. STRETT, Proc. Roy. Soc., **A241**, 273 (1957).
337. Y. ISHIKAWA, M. KOHGI, Y. NODA, J. Phys. Soc. Jap., **39**, 675 (1975).
338. M. ATOJI, J. Chem. Phys., **43**, 225 (1965).
339. J. B. MCKINNON, D. MELVILLE, E. W. LEE, J. Phys., **C1**, S46 (1970).
340. C. KITTEL, Phys. Rev., **120**, 335 (1960).
341. A. I. ZAHAROV, A. M. KADOMTEVA, R. Z. LEVITIN, E. G. PONOIATOVSKI, JETP, **19**, 1348 (1964).
342. J. S. KOUVEL, J. Appl. Phys., **37**, 1257 (1966).
343. J. LOMMEL, J. Appl. Phys., **40**, 3880 (1969).
344. P. TU, A. J. HEEGER, J. S. KOUVEL, J. B. COMLY, J. Appl. Phys., **40**, 1368 (1969).
345. K. YAMAGUCHI, J. Phys. Soc. Jap., **33**, 1292 (1972).
346. K. N. R. TAYLOR, Adv. Phys., **20**, 551 (1971).
347. W. E. WALLACE, *Rare-Earth Intermetallics*, Academic Press, Inc. N.Y., 1973.
348. B. BARBARA și colab., J. Appl. Phys., **39**, 1084 (1968).
349. F. KISSELL, W. E. WALLACE, J. Less. Com. Met., **11**, 417 (1966).
350. K. H. MADER, W. E. WALLACE, J. Less. Com. Met., **16**, 85 (1968).
351. C. BÉCLE, R. LEMAIRE, D. PACCARD, J. Appl. Phys., **41**, 855 (1970).
352. A. M. VAN DIEPEN și colab., J. Chem. Phys., **51**, 5259 (1969).
353. K. H. J. BUSCHOW, H. W. de WIJN, A. M. VAN DIEPEN, J. Chem. Phys., **50**, 137 (1969).
354. J. L. FERON, C. R. Acad. Sci. Paris, **267B**, 371 (1968).
355. D. DEBRAY, W. E. WALLACE, E. RYBA, J. Less. Com. Met., **22**, 19 (1970).
356. D. DEBRAY, M. SOUGI, P. MÉRIEL, J. Chem. Phys., **56**, 4325 (1972).
357. D. DEBRAY, M. SOUGI, J. Chem. Phys., **57**, 2156 (1972).
358. W. TRZEBIATOWSKI, R. TROC., Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Chem., **11**, 661 (1963); **12**, 258 (1964).
359. W. TRZEBIATOWSKI, A. SEPICHOWSKI, A. ZYGMUNT, Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Chem., **12**, 687 (1964).
360. R. TROC, A. MOVASIK, A. ZYGMUNT, J. LECIEJEWICZ, Phys. Stat. Sol., **23**, K123 (1967).
361. W. TRZEBIATOWSKI, A. ZYGMUNT, Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Chem., **14**, 495 (1966).
362. C. J. SCHINKEL, G. W. RATHENAU, *Physics of Noncrystalline Solids*, Ed. J.A. Prins, North Holland, Publishing Comp., 1965, p. 215-219.
363. A. W. SIMPSON, Phys. Stat. Sol., **40**, 207 (1970).
364. A. W. SIMPSON, J. M. LUCAS, J. Appl. Phys., **42**, 2181 (1971).
365. T. EGAMI, și colab., J. Phys., **C5**, 1261 (1972).
366. L. J. WILSON, E. J. FRIEBELE, D. L. KINSER, in *Amorphous Magnetism*, Ed. H.O. Hooper, A.M. De Graaf, Plenum Press, 1973, p. 65-74.
367. E. J. FRIEBELE, N. C. KOON, Sol. St. Com., **14**, 1247 (1974).
368. S. KOBE, K. HANDRICH, Phys. Stat. Sol., **42**, K69 (1970).
369. R. HASEGAWA, Phys. Stat. Sol. (b), **44**, 613 (1971).
370. R. HASEGAWA, Phys. Rev. B3, 1631 (1971).
371. E. J. FRIEBELE, N. C. KOON, L. K. WILSON, D. L. KINSER, J. Amer. Ceramic Soc., **57**, 237 (1974).
372. E. BURZO, I. ARDELEAN, I. URSU, J. Mat. Sci., **15**, 581 (1980).
373. E. BURZO, I. ARDELEAN, Solid State Comm., **30**, 75 (1979).
374. O. HORIE și colab. Solid State Comm., **25**, 423 (1978).
375. J. M. COEY, J. Phys., **35**, C6-89 (1974).

IX.1. Introducere

Ne propunem, pe parcursul acestui capitol, să prezentăm date experimentale care sugerează structuri magnetice mai complexe decît cele descrise pînă în prezent, cît și modelele ce vin să justifice această comportare. Pînă acum am considerat că ordinea magnetică este dată. În realitate, ordinea magnetică și împărțirea în subrețele este rezultatul cerinței de a avea un minim al energiei cristalului, considerînd *dat un sistem de interacții magnetice*. Acest mod de abordare a problemei reliefează faptul că structurile magnetice simple (feromagnetice, antiferomagnetice) sînt cazuri particulare ale unor tipuri mai generale de structuri magnetice. Este dificil de a delimita în mod strict tipurile de structuri magnetice, analizîndu-le în mod independent. De multe ori cerințele impuse de a avea un minim al energiei, implică, în cazul aceleiași substanțe, tranziții între diferitele structuri magnetice, funcție de parametrii fizici considerați (temperatură, cîmp extern etc.). Astfel analiza ce ia în considerare tipuri specifice de structuri magnetice apare mai degrabă ca rezultat al delimitării unei cantități de informații decît ca o discuție a unei probleme distincte, bine delimitate.

În acest capitol vom prezenta proprietățile magnetice ale unor materiale ce prezintă structuri magnetice complexe (ferimagnetice, triunghiulare, elicoidale, conice etc.). În multe cazuri analiza modelelor apare ca o generalizare a celor dezvoltate în capitolele VII și VIII. Pentru început, vom justifica afirmația că tipul de ordonare magnetică rezultă admițînd că sînt cunoscute interacțiile magnetice în sistem. Vom considera apoi hamiltonianul Heisenberg, trecînd în revistă procedeele ce permit rezolvarea aproximativă a acestuia, în diferite domenii de temperatură.

Modelul cîmpului molecular, cel mai utilizat model în descrierea proprietăților magnetice ale acestor materiale, va fi analizat mai în detaliu. Vom prezenta modelul Néel al unui ferimagnet cu două subrețele și dezvoltarea acestuia în descrierea structurilor magnetice triunghiulare cît și ale materialelor ce prezintă un feromagnetism slab. Vom reveni apoi la analiza făcută în paragraful IX.2, discutînd într-un context mai general, structurile magnetice elicoidale. Proprietățile magnetice ale metalelor pămînturi rare vor fi tratate distinct, dat fiind interesul prezentat de tipurile de ordonare magnetică întîlnite în aceste metale. În final, vom analiza proprietățile magnetice ale unor clase reprezentative de compuși. Nu am selectat numai sisteme ce prezintă structuri magnetice complexe, criteriul de prezentare constituindu-l tipul de structură cristalină. Am considerat de interes a rezuma datele magnetice pentru toți compușii ce au aceeași structură cristalină, pentru a ilustra modul cum mărimea relativă a inte-

raciilor magnetice poate conduce la diferite tipuri de ordonări magnetice. Majoritatea datelor experimentale sînt rezultatul studiilor prin difracție de neutroni, metodă ce permite evidențierea în mod direct a tipului de ordonare magnetică. Numărul mare de compuși cunoscuți ce prezintă structuri magnetice complexe [1, 2] nu ne-a permis o prezentare detaliată a acestora. Ca atare ne limităm la unele sisteme reprezentative utile pentru exemplificarea modelelor teoretice, cît și de interes prin aplicațiile tehnice.

IX.2. Metode de determinare a structurilor magnetice

În analiza de pînă acum, descompunerea în subrețele a constituit ipoteza de bază în elaborarea modelelor ce descriu proprietățile magnetice ale diferitelor sisteme. Se poate arăta că această împărțire în subrețele rezultă ca urmare a minimizării energiei cristalului, considerînd dat un un sistem de interacții. Acest mod de abordare a analizei structurilor magnetice a fost dezvoltat de Yoshimori [3] și Villain [4]. Pentru exemplificare, vom urmări analiza dată de Villain. Metoda conține, în esență, două limitări :

a. Se pleacă de la o rețea Bravais simplă, în care pozițiile atomilor sînt definite numai prin translații, deci avem un atom pe celulă. Modelul, în această formulare, nu poate fi utilizat la analiza unor sisteme cu mai mulți atomi magnetici pe celula unitate (de exemplu ferimagneți). Generalizarea pentru aceste cazuri o vom prezenta în paragraful IX.8.

b. Modelul este dezvoltat în aproximația cîmpului molecular deci înglobează limitările acestuia, menționate în paragraful VII.4.

Să considerăm un cristal format din N ioni magnetici, aranjați în nodurile rețelei, vectorul de poziție al acestora fiind $\mathbf{r}$. Cîmpul molecular ce acționează asupra unui atom este

$$\mathbf{H}_r = \frac{2}{g\mu_0\mu_B} \sum_{r'} \mathcal{J}_{rr'} \langle \mathbf{S}_{r'} \rangle_T, \quad (\text{IX.2.1})$$

unde $\mathcal{J}_{rr'}$ este integrala de schimb, iar $\langle \mathbf{S}_{r'} \rangle_T$ reprezintă valoarea medie a spinului atomului la temperatura T (presupunem că momentul orbital este „înghețat”, deci $L = 0$).

Prin ipotezele (a) și (b) nu se consideră anizotropia magnetică. La structurile coliniare, anizotropia magnetică fixează direcțiile momentelor magnetice. În cazul ordonărilor magnetice mai complexe, anizotropia poate modifica însă condițiile de stabilitate ale structurii.

Momentul magnetic mediu $\langle \mathbf{M}_r \rangle_T$ al atomului aflat în poziția $\mathbf{r}$ este o soluție a ecuației

$$\langle \mathbf{M}_r \rangle_T = \frac{\mathbf{H}_{re}}{|\mathbf{H}_{re}|} M_0 B \left(\frac{\mu_0 M_0 \mathbf{H}_{re}}{k_B T} \right), \quad (\text{IX.2.2})$$

unde am notat prin B funcția Brillouin, pentru spinul S , $\langle \mathbf{M}_r \rangle_T = g\mu_B \langle \mathbf{S}_r \rangle_T$ iar cîmpul efectiv $\mathbf{H}_{re} = \mathbf{H} + \mathbf{H}_r$ reprezintă suma cîmpului extern $\mathbf{H}$ și a celui molecular. Ecuația (IX.2.2) evident (cap. VII și VIII) are ca soluții : (a) ordine feromagnetică, pentru $\langle \mathbf{M}_r \rangle = \mathbf{M}_0 = \text{constant}$;

(b) ordine antiferomagnetică, sistemul admitînd o soluție stabilă diferită de zero pentru $\sum_r \langle \mathbf{M}_r \rangle = 0$.

Cunoscînd integralele de schimb, se poate preciza structura magnetică cea mai stabilă și în cazul în care descompunerea în subrețele nu mai este, posibilă, situație ce apare, de exemplu, cînd interacțiunile magnetice sînt de rază mare de acțiune.

Dacă $|\mathbf{M}_r| \ll M_0$ relația (IX.2.2) are o formă liniară

$$\langle \mathbf{M}_r \rangle_T = \frac{C}{T} \left[H + \frac{2}{g \mu_0 \mu_B} \sum_{r'} \mathcal{J}_{rr'} \langle \mathbf{S}_{r'} \rangle_T \right]. \quad (\text{IX.2.3})$$

Prin transformare Fourier, avem

$$\langle \mathbf{M}_r(\mathbf{k}) \rangle = \frac{2}{g \mu_0 \mu_B} \frac{C}{T} \mathcal{J}(\mathbf{k}) \langle \mathbf{S}_r(\mathbf{k}) \rangle, \quad (\text{IX.2.4})$$

$$\text{unde} \quad \mathcal{J}(\mathbf{k}) = \sum_{r'} \mathcal{J}_{rr'} \exp [i\mathbf{k}(\mathbf{r}' - \mathbf{r})], \quad (\text{IX.2.5})$$

iar $\langle \mathbf{S}_r(\mathbf{k}) \rangle$ și $\langle \mathbf{M}_r(\mathbf{k}) \rangle$ sînt date de relații de forma

$$\langle \mathbf{M}_r(\mathbf{k}) \rangle = \sum_{r'} \langle \mathbf{M}_{r'} \rangle_T \exp (i\mathbf{k}\mathbf{r}). \quad (\text{IX.2.6})$$

Notăm prin T_c temperatura deasupra căreia sistemul (IX.2.3) și respectiv (IX.2.4) are numai o soluție nulă. Aceasta este dată de

$$T_c = \frac{2S(S+1)}{3k_B} \mathcal{J}(\mathbf{Q}), \quad (\text{IX.2.7})$$

unde $\mathcal{J}(\mathbf{Q})$ reprezintă valoarea maximă a lui $\mathcal{J}(\mathbf{k})$ pentru $\mathbf{k}=\mathbf{Q}$ determinat din condiția $\frac{\partial \mathcal{J}(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} = 0$. Valorile $\mathbf{Q}$ formează în spațiul reciproc un ansamblu invariant la translațiile rețelei reciproce și la operațiile de simetrie care conservă rețeaua reciprocă. Pentru simplificare, Villain, consideră că în fiecare celulă a rețelei reciproce nu există decît doi vectori $\mathbf{Q}$ ai căror extremități sînt simetrice în raport cu centrul celulei.

Pentru $T = T_c$ sistemul (IX.2.3) are soluții de forma

$$\langle \mathbf{M}_{rx} \rangle = g \mu_B \langle \mathbf{S}_{rx} \rangle = \lambda_\alpha \cos (\mathbf{Q}\mathbf{r} - \varphi_\alpha), \quad (\text{IX.2.8})$$

unde $\alpha = x, y, z$. Pentru orice temperatură $T < T_c$ ecuația (IX.2.3) admite de asemenea soluții de forma (IX.2.8). Pentru aceasta trebuie să arătăm că $\mathbf{H}_r$ este paralel cu $\mathbf{M}_r(\mathbf{S}_r)$. Introducînd relația (IX.2.8) în (IX.2.1) avem

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{rx} &= \frac{2\lambda_\alpha}{g^2 \mu_0 \mu_B^2} \sum_{r'} \mathcal{J}_{rr'} \cos(\mathbf{Q}\mathbf{r}' - \varphi_\alpha) = \\ &= \frac{2\lambda_\alpha}{g^2 \mu_0 \mu_B^2} \cos (\mathbf{Q}\mathbf{r} - \varphi_\alpha) \sum_{r'} \mathcal{J}_{rr'} \cos [\mathbf{Q}(\mathbf{r}' - \mathbf{r})] = \frac{2\langle \mathbf{M}_{rx} \rangle \mathcal{J}(\mathbf{Q})}{\mu_0 \mu_B^2 g^2}. \end{aligned} \quad (\text{IX.2.9})$$

Astfel, direcția cîmpului molecular în poziția r este paralelă cu cea a momentului $\langle \mathbf{M}_r \rangle$. Deci relația (IX.2.8) va fi o soluție a lui (IX.2.2) în cazul cînd toate momentele magnetice au aceeași valoare absolută M_0 .

Se poate arăta că dacă $\mathbf{Q}$ este definit prin condiția ca $\mathcal{J}(\mathbf{Q})$ să corespundă la o valoare maximă a lui $\mathcal{J}(\mathbf{k})$, structura găsită este stabilă. Energia liberă a sistemului este dată de

$$\mathcal{F} = k_B T \sum_{\mathbf{r}} \int_0^{\langle \frac{S_{\mathbf{r}}}{S} \rangle} B^{-1}(x) dx - \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}', \alpha} \mathcal{J}_{\mathbf{r}\mathbf{r}'} \langle S_{\mathbf{r}\alpha} \rangle \langle S_{\mathbf{r}'\alpha} \rangle + \text{const.}, \quad (\text{IX.2.10})$$

unde am notat prin B^{-1} , inversa funcției Brillouin.

Variația energiei libere $\delta \mathcal{F}$ este [4]

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{F} &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}', \alpha \beta} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \langle S_{\mathbf{r}'\alpha} \rangle \partial \langle S_{\mathbf{r}\beta} \rangle} \delta \langle S_{\mathbf{r}\alpha} \rangle \delta \langle S_{\mathbf{r}'\beta} \rangle = \\ &= \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} [\mathcal{J}(\mathbf{Q}) \delta_{\mathbf{r}\mathbf{r}'} - \mathcal{J}_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}] \delta \langle S_{\mathbf{r}\alpha} \rangle \delta \langle S_{\mathbf{r}'\beta} \rangle + \end{aligned} \quad (\text{IX.2.11})$$

$$+ \frac{1}{\langle S \rangle_T^2} \left[\frac{k_B T}{2S^2 B' \left[\frac{2S}{k_B T} \right] \mathcal{J}(\mathbf{Q}) \langle S \rangle_T} - \mathcal{J}(\mathbf{Q}) \right] \sum_{\mathbf{r}} (\langle S_{\mathbf{r}} \rangle \delta \langle S_{\mathbf{r}} \rangle)^2,$$

unde $B'(x) = \frac{d}{dx} B(x)$ iar $\langle S \rangle_T = SB(x)$.

Termenul al doilea, din partea dreaptă a relației (IX.2.11) este pozitiv, exceptînd cazul cînd $\langle S_{\mathbf{r}} \rangle \delta \langle S_{\mathbf{r}} \rangle = 0$, pentru orice valoare $\mathbf{r}$, cu condiția ca $T < T_c$. Primul termen al aceluiași membru este pozitiv exceptînd cazul cînd $\delta \langle S_{\mathbf{r}\alpha} \rangle = \epsilon_{\alpha} \cos(\mathbf{Q}\mathbf{r} - \varphi_{\alpha})$. De aici rezultă că $\delta \mathcal{F}$ este pozitiv sau nul, și nu se anulează decît pentru rotații de ansamblu ale sistemului de spini. Structura magnetică (IX.2.8) este stabilă pentru $T < T_c$.

Soluția de forma (IX.2.8) impune ca spinii să fie perpendiculari la direcția $\mathbf{D}$ definită de parametrii directori:

$$\frac{\sin(\varphi_y - \varphi_z)}{\lambda_x}; \quad \frac{\sin(\varphi_z - \varphi_x)}{\lambda_y}; \quad \frac{\sin(\varphi_x - \varphi_y)}{\lambda_z}. \quad (\text{IX.2.12})$$

Alegînd convenabil axele de coordonate $\mathbf{D} \parallel \text{Oz}$, avem:

$$\langle S_{ix} \rangle = \frac{\lambda_x}{g\mu_B} \cos(\mathbf{Q}\mathbf{r} - \varphi); \quad \langle S_{iy} \rangle = \frac{\lambda_y}{g\mu_B} \sin(\mathbf{Q}\mathbf{r}); \quad \langle S_{iz} \rangle = 0 \quad (\text{IX.2.13})$$

Dacă $\langle S_{\mathbf{r}} \rangle^2 = \langle S_{-\mathbf{r}} \rangle^2 = S^2(0)$ avem

$$\lambda_x^2 \cos^2(\mathbf{Q}\mathbf{r} - \varphi) + \lambda_y^2 \sin^2(\mathbf{Q}\mathbf{r}) = \lambda_x^2 \cos^2(\mathbf{Q}\mathbf{r} + \varphi) + \lambda_y^2 \sin^2(\mathbf{Q}\mathbf{r}) = \lambda_x^2 \cos^2 \varphi. \quad (\text{IX.2.14})$$

Rezultă deci :

$$\cos (\mathbf{Qr} - \varphi) = \pm \cos (\mathbf{Qr} + \varphi); \sin (2\mathbf{Qr}) \cdot \sin 2\varphi = 0. \quad (\text{IX.2.15})$$

Analizînd relațiile (IX.2.15) putem distinge următoarele cazuri particulare :

I. Dacă $\mathbf{Qr}$ ia valori arbitrare, rezultă $2\varphi=0$, de unde $\lambda_x=\lambda_y=S(0)$.
Vom avea :

$$\langle S_{rx} \rangle = S(0) \cos (\mathbf{Qr}); \langle S_{ry} \rangle = S(0) \sin (\mathbf{Qr}); \langle S_{rz} \rangle = 0. \quad (\text{IX.2.16})$$

În acest caz avem o structură elicoidală care, în general, nu va putea fi descompusă în subrețele.

II. Dacă $\mathbf{Qr}$ ia valori de multipli a lui π , spinii sînt paraleli la o direcție dată :

$$\langle S_{rx} \rangle = S(0) \cos (\mathbf{Qr}); \langle S_{ry} \rangle = \langle S_{rz} \rangle = 0. \quad (\text{IX.2.17})$$

Cazul considerat corespunde unei structuri antiferomagnetice ($\mathbf{Q} \neq 0$) sau feromagnetice ($\mathbf{Q} = 0$).

III. Dacă $\mathbf{Qr}$ ia valori de multipli a lui $\pi/2$, soluțiile sînt

$$\langle S_{rx} \rangle = \frac{\lambda}{g\mu_B} \cos (\mathbf{Qr} - \varphi); \langle S_{ry} \rangle = \frac{\lambda}{g\mu_B} \sqrt{\cos 2\varphi} \sin (\mathbf{Qr}); \langle S_{rz} \rangle = 0. \quad (\text{IX.2.18})$$

Făcînd o schimbare de axe, relațiile (IX.2.18) se pot scrie :

$$\langle S_{rx} \rangle = \frac{\lambda_x}{g\mu_B} \cos \left(\mathbf{Qr} - \frac{\pi}{4} \right); \langle S_{ry} \rangle = \frac{\lambda_y}{g\mu_B} \sin \left(\mathbf{Qr} - \frac{\pi}{4} \right); \langle S_{rz} \rangle = 0. \quad (\text{IX.2.19})$$

În acest caz spinii iau alternativ valorile $S, -S$ și $S', -S'$ cu $|S|=|S'|$. Cunoașterea interacțiilor de schimb nu este suficientă pentru a determina direcțiile spinilor $|S|$ și $|S'|$. Pot exista două soluții : (a) S și S' sînt direcționați după aceeași axă de ușoară magnetizare ; (b) S și S' sînt orientați fiecare după o altă axă de ușoară magnetizare.

IX.3. Unele metode de rezolvare aproximativă a hamiltonianului Heisenberg

Hamiltonianul Heisenberg pentru un sistem cu n subrețele ordonate ferimagnetic se poate scrie :

$$\mathcal{H} = -\mu_0 \mu_B H \sum_{\alpha, \beta} g_{\alpha} S_{\alpha m} + 2 \sum_{\substack{\alpha, \beta \\ m, n}} \mathcal{J}_{\alpha m, \beta n} S_{\alpha m} S_{\beta n}, \quad (\text{IX.3.1})$$

unde g_{α} și g_{β} sînt factorii de despicare spectroscopică, $\mathcal{J}_{\alpha m, \beta n}$ integralele de schimb, iar $S_{\alpha m}, S_{\beta n}$ spinii subrețelor considerate.

IX.3.1. Metoda funcțiilor Green

Hamiltonianul de interacție (IX.3.1) poate fi rezolvat aproximativ folosind metoda funcțiilor Green. Metoda conduce la soluții ce au valabilitate pentru un domeniu larg de temperaturi. Mills [5] aplică formalismul funcțiilor Green la analiza spectrului magnonic renormat, folosind aproximația fazei aleatoare, în cazul unui ferimagnet cu n subrețele. Rezultatele generale au fost particularizate la magnetită. Spectrele magnonice atât optice cit și acustice par în concordanță cu datele experimentale. Joshi [6] a considerat un sistem ferimagnetic format din două subrețele cubice, care se întrepătrund pentru a forma o rețea cvc. Dependența de temperatură a magnetizării, pentru temperaturi mici, urmează o lege în $T^{3/2}$ în concordanță cu modelul undelor de spin. Kalva [7] extinde [și aplică formalismul funcțiilor Green la o structură magnetică necoliniară, formată din 6 subrețele neechivalente. Calculul matematic este asemănător cu cel descris în capitolele VII și VIII. Problema esențială este cea a alegerii unei metode potrivite de decuplare a funcțiilor Green. Se folosesc în general metodele de decuplare menționate în cazul feromagnetismului, utilizarea funcțiilor Green la structuri mai complicate apărând ca o dezvoltare a formalismului deja discutat.

IX.3.2. Modelul Ising al ferimagnetismului

Modelul Ising a fost utilizat și în calculul dependenței de temperatură a magnetizării spontane a unor cristale ideale ferimagnetice. Să exemplificăm cu unele rezultate.

Syozzi și Nakano [8] au analizat dependența de temperatură a magnetizării spontane a unui ferimagnet, în modelul Ising, plecând de la teoria

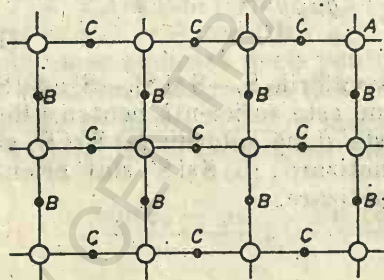


Fig. IX. 1. — Rețea Ising decorată.

Onsager-Yang [9, 10]. Se evidențiază diferite tipuri de dependențe de temperatură a magnetizării, funcție de valorile adoptate ale parametrilor. Modelul studiat de aceștia îl constituie așa numita *rețea decorată*, în care aranjamentul atomilor este asemănător cu cel evidențiat în spineli normali. Această rețea poate fi împărțită în două subrețele L_1 și L_2 . Fiecare nod L_1 este ocupat întotdeauna de un atom A , în timp ce pe nodurile L_2 sînt aranjați numai atomi B . Se consideră că interacțiile între spinii atomilor aflați în pozițiile L_1 și spinii atomilor B aflați pe pozițiile L_2 sînt antiferomagnetice. Pozițiile L_1 au în prima sferă de coordinație numai poziții L_2 , iar L_2 numai poziții L_1 . Ulterior, Hattari și colab. [11] au con-

siderat că fiecare punct L_1 este ocupat exclusiv de atomii de tip A , în timp ce nodurile L_2 sînt ocupate fie de atomi de tip B , fie de tip C (fig. IX.1). Numărul total al atomilor B și C este constant. Momentele magnetice ale spinilor A , B și respectiv C diferă ca mărime. Magnetizarea sistemului prezintă tipuri de dependență de temperatură caracteristice ferimagnetismului, funcție de mărimea relativă a momentelor magnetice ale atomilor A , B și C .

O comportare mult mai complexă se constată în cazul cînd cele $2N$ noduri L_2 sînt ocupate aleator de atomii B și C , cu probabilitatea $2N(1-P)$ pentru atomii B și $2NP$ pentru atomii C . Tipurile de dependență de temperatură a magnetizării spontane funcție de mărimea relativă a momentelor magnetice ale atomilor de tip A , B și C în unele cazuri sînt asemănătoare cu cele obținute în aproximația cîmpului molecular (fig. IX. 2).

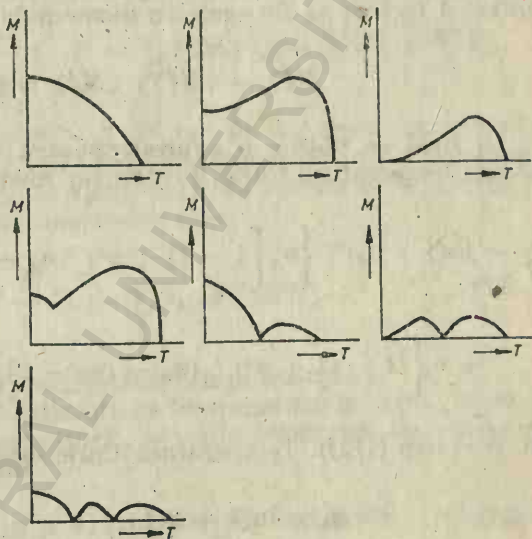


Fig. IX. 2. — Tipuri de dependență de temperatură a magnetizării pentru rețeaua Ising decorată.

IX.3.3. Metoda Bethe–Peierls–Weiss aplicată la ferimagnetism

Modelul BPW poate fi utilizat la descrierea proprietăților magnetice ale ferimagneților [12] în vecinătatea punctului de tranziție. Vom considera un sistem cve, cu două subrețele (A și B) ocupate de atomi identici avînd spinul $1/2$, și orientate antiparalel. În unitatea de volum vom avea $\lambda_A N_A$ poziții și respectiv $\lambda_B N_B$ poziții, unde $\lambda_A + \lambda_B = 1$. Apar două tipuri de aglomerări. Un tip constă dintr-un atom central A înconjurat de n_B vecini B iar celălalt dintr-un atom central B , înconjurat de n_A vecini A . (Deoarece $\lambda_A n_B = \lambda_B n_A$, putem folosi atît λ_i cît și n_i ($i = A, B$) pentru a defini gradul de ocupare). Pentru simplitate vom considera numai interacțiunile între atomii aflați pe subrețele diferite, acestea fiind caracterizate prin integrala de schimb $\mathcal{J}_{AB} = \mathcal{J}$.

Momentele magnetice medii ale atomului central și respectiv al celor aflați în aglomerare sînt :

$$\begin{aligned} \langle M_0^B \rangle &= \left(\frac{g\mu_B}{j} \right) \frac{\partial \ln Z_B}{\partial h_0}; & \langle M_i^B \rangle &= \left(\frac{g\mu_B}{n_B j} \right) \frac{\partial \ln Z_B}{\partial h_1^B}; \\ \langle M_0^A \rangle &= \left(\frac{g\mu_B}{j} \right) \frac{\partial \ln Z_A}{\partial h_0}; & \langle M_i^A \rangle &= \left(\frac{g\mu_B}{n_A j} \right) \frac{\partial \ln Z_A}{\partial h_1^A}, \end{aligned} \quad (\text{IX.3.2})$$

unde $j = \mathcal{J}/k_B T$; $h_0 = g\mu_0\mu_B H/\mathcal{J}$; $h_i^{A,B} = g\mu_0\mu_B H_i^{A,B}/\mathcal{J}$. H și $H_i^{A,B}$ reprezintă cîmpul extern și respectiv cîmpul efectiv care acționează asupra atomilor din aglomerările A și B . Atît H cît și $H_i^{A,B}$ sînt dirijate după axa z . Z_A și Z_B sînt funcțiile de partiție.

Condițiile de consistență impun ca momentele magnetice medii ale atomilor A trebuie să fie egale cu momentele magnetice ale atomilor B :

$$\langle M_0^B \rangle = \langle M_1^A \rangle; \quad \langle M_0^A \rangle = \langle M_1^B \rangle. \quad (\text{IX.3.3})$$

În final se obține o expresie pentru susceptivitatea magnetică, deasupra temperaturii Curie. Pentru un model Ising, aceasta e dată de :

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{J}\chi}{k_B C} &= j(n_A + n_B)^{-1} \left\{ n_A \left[1 - (1 + y^2)^{-2} (n_A - (n_A - 2)y^2 + n_A y^4) \frac{h_1^A}{h_0} \right] + \right. \\ &\quad \left. + n_B \left[(1 - (1 + y^2)^{-2} (n_B - (n_B - 2)y^2 + n_B y^4) \frac{h_1^B}{h_0} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (\text{IX.3.4})$$

unde $y = \exp(1/2j)$. Temperatura Curie este definită prin

$$y_c = \ln\{1 + 2[1 + (1 + u)^{1/2}] u^{-1}\}, \quad (\text{IX.3.5})$$

unde $u = n_A n_B - n_A - n_B$. În regiunea de temperatură în care se fac măsurători experimentale, panta curbei de tip Néel și cea dată de modelul BPW, diferă. Modelul Néel al ferimagnetismului — paragraful IX.5 — prezice la temperaturi înalte că panta lui $\chi^{-1} = f(T)$ este O^{-1} . În analiza BPW rezultă că panta curbei este O^{-1} numai la temperaturi mult mai ridicate (comparativ cu T_c) ca cele considerate în modelul Néel.

IX.3.4. Metoda dezvoltării în serie aplicată la materiale ferimagnetice

Metoda dezvoltării în serie, folosită în calculul susceptivității magnetice a unui feromagnet Heisenberg cubic [13, 14] a fost aplicată și la studiul sistemelor ferimagnetice [15]. În acest ultim caz se pleacă de la un hamiltonian de tip Heisenberg, considerîndu-se numai interacțiunile între

spinii vecini în ordinul unu, aflați pe diferite subrețele. Sistemul considerat este spinelul AB_2O_4 care conține $3N$ cationi ai metalului de tranziție distribuiți între două subrețele neechivalente. Subrețeaua A are N poziții cu coordinația tetraedrică, ocupate de cationi cu spinul S_A , în timp ce subrețeaua B are $2N$ poziții cu coordinație octaedrică avînd spinul S_B . Fiecare poziție A are 12 cationi B vecini în ordinul unu, în timp ce fiecare cation B are 6 vecini A în prima sferă de coordinație. Se consideră numai interacțiunile între cationii aflați pe subrețele diferite. Hamiltonianul de interacție este :

$$\mathcal{H} = -2J_{AB} \sum_{i,j} S_i S_j - g\mu_0 \mu_B H (\sum_i S_{zi} + \sum_j S_{zj}). \quad (\text{IX. 3.6})$$

Susceptivitatea magnetică în cîmp nul este dată de

$$\chi = \frac{C}{T} \left[1 + \sum_n a_n (\mathcal{J}/k_B T)^n \right], \quad (\text{IX. 3.7})$$

unde $a_n = \frac{3 \cdot 2^n \cdot \Gamma_N \langle P^n Q_i^2 \rangle}{n! N(2\bar{B} + \bar{A})}$; $P = \sum_{i,j} S_i S_j$; $Q_i = \sum_i S_{zi} + \sum_j S_{zj}$,

$\langle \bar{X} \rangle$ reprezintă $(2S_A + 1)^{-N} (2S_B + 1)^{-2N}$ ori Tr din reprezentarea matriceală a operatorului $\bar{X}$, iar $\Gamma_N \langle \bar{X} \rangle$ este un termen a lui $\langle \bar{X} \rangle$, proporțional cu N . $\bar{A} = S_A(S_A + 1)$ iar $\bar{B} = S_B(S_B + 1)$. Se consideră că $g_A = g_B = g$.

Inversul susceptivității magnetice este

$$\chi^{-1} = \frac{T}{C} [1 + \sum_n b_n (\mathcal{J}/k_B T)^n]. \quad (\text{IX. 3.8})$$

Coefficienții b_n sînt dați de expresii relativ complicate [15].

Temperatura Curie se definește ca temperatura la care χ tinde spre infinit. Astfel pentru estimarea lui T_c se poate folosi raza de convergență a seriei considerate. Se obține

$$\frac{k_B T_c}{\mathcal{J}} = 4,55(\bar{A} - 0,090)^{1/2} (\bar{B} - 0,185)^{1/2}. \quad (\text{IX. 3.9})$$

Dependența de temperatură a inversului susceptivității magnetice calculată din relația (IX. 3.8) este reprezentată în figura IX.3 comparativ

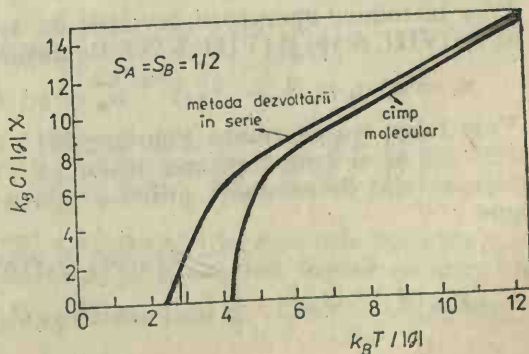


Fig. IX. 3. — Dependența de temperatură a inversului susceptivității magnetice în aproximația cîmpului molecular și metoda dezvoltării în serie.

cu prezicerile modelul cîmpului molecular. Valorile $k_B T_N / |J|$ obținute din diferite modele sînt date în tabelul IX. 1. Datele de mai sus evidențiază că utilizarea modelului cîmpului molecular în analiza datelor experimentale poate conduce la erori în estimarea lui $|J|$, valorile în acest caz $|J|$ fiind mai mari decît cele reale.

TABELUL IX.1

Valori $\frac{k_B T_c}{|J|}$ pentru $S=1/2$

Metoda dezvoltării în serie	Bethe-Weiss [15]	Issing-Bethe [15]	Cîmp mo- lecular
2,79	3,36	3,68	4,25

IX.4. Unde de spin în materiale ferimagnetice și în structuri de spin elicoidale

IX.4.1. Unde de spin în sisteme ferimagnetice

Imaginea fizică a ferimagnetismului diferă de cea a antiferomagnetismului prin aceea că momentele magnetice, factorii g cît și numărul de atomi în cadrul subrețelelor, nu mai sînt aceleași. În cele ce urmează vom extinde discuția prezentată în capitolul VIII, pentru a ține seama de particularitățile ordonării ferimagnetice. Vom considera un caz mai simplu al unui ferimagnet format din două subrețele ce se întrepătrund formînd o rețea cubică cu volum centrat. Vom nota prin S_A și S_B spinii celor două subrețele, iar prin g_A și g_B factorii de desplicare spectroscopică. Numărul de atomi A și B în cele două subrețele este același. Hamiltonianul sistemului poate fi scris

$$\mathcal{H} = 2J_{AB} \sum_{i,m} S_i S_m - g_A \mu_0 \mu_B (H + H_{Aa}) \sum_i S_{Ai z} - g_B \mu_0 \mu_B (H - H_{Ba}) \sum_n S_{Bnz}, \quad (\text{IX.4.1})$$

unde H_{Aa} și H_{Ba} reprezintă cîmpurile de anizotropie corespunzătoare celor două subrețele, iar J_{AB} este integrala de schimb efectivă între vecinii apropiați.

Vom introduce operatorii deviației de spin a_i, a_i^+, b_m, b_m^+ , în acord cu relațiile (VIII. 5.19) și (VIII. 5.20). Deviațiile de spin sînt definite prin :

$$n_i = a_i^+ a_i = S_A - S_{Ai z}; \quad n_m = b_m^+ b_m = S_B + S_{Bm z}. \quad (\text{IX. 4.2})$$

Vom folosi transformata Fourier (VIII. 5.23) a hamiltonianului de interacție cît și transformarea canonică (VIII. 5.26). Parametrii de transformare sînt determinați printr-o relație analoagă cu (VIII. 5.28) și anume

$$\text{th } 2\theta_k = \frac{-2J_{AB}(S_A S_B)^{1/2}\gamma_k}{J_{AB}(S_A + S_B) + \frac{1}{2}[g_A \mu_0 \mu_B (H + H_{Aa}) - g_B \mu_0 \mu_B (H - H_{Ba})]}. \quad (\text{IX. 4.3})$$

Diagonalizarea părții magnonice a hamiltonianului de interacție se face similar cu cea discutată în cazul antiferomagnetismului. Se obține în final

$$\mathcal{H}_m = \epsilon'_0 + \sum_k \hbar \omega_k^\alpha \left(\alpha_k^\dagger \alpha_k + \frac{1}{2} \right) + \sum_k \hbar \omega_k^\beta \left(\beta_k^\dagger \beta_k + \frac{1}{2} \right). \quad (\text{IX. 4.4})$$

Neglijind cîmpul de anizotropie, energiile corespunzătoare celor două moduri magnonice sînt date de

$$\hbar \omega_k = \left\{ \left[z \mathcal{J}_{AB} (S_A + S_B) \pm \frac{1}{2} (g_A - g_B) \mu_0 \mu_B H \right]^2 - 4 \mathcal{J}_{AB} S_A S_B z^2 \gamma_k^2 \right\}^{1/2} \pm \left[\mathcal{J}_{AB} (S_B - S_A) \pm \frac{1}{2} (g_A + g_B) \mu_0 \mu_B H \right], \quad (\text{IX. 4.5})$$

unde semnul plus apare pentru ω_k^α , iar cel minus pentru ω_k^β .

În aproximația lungimilor de undă mari și considerînd că $g_A = g_B = g$, obținem :

$$\hbar \omega_k^\alpha = \frac{4 \mathcal{J}_{AB} S_A S_B a^2 k^2}{|S_A - S_B|} + g \mu_0 \mu_B H, \quad (\text{IX. 4.6})$$

$$\hbar \omega_k^\beta = 2z \mathcal{J}_{AB} |S_A - S_B| + \frac{4 \mathcal{J}_{AB} S_A S_B a^2 k^2}{|S_A - S_B|} - g \mu_0 \mu_B H.$$

Am considerat că termenul de schimb $z \mathcal{J}_{AB} |S_A - S_B|$ este mult mai mare ca energia Zeeman.

Relația obținută, evidențiază o formă parabolică pentru relația de dispersie, diferită de cea a unui antiferomagnet, unde $\omega \propto k$. Aceasta este însă similară cu cea obținută în cazul feromagneților. Relațiile (IX. 4.6) reliefează prezența a două ramuri ale spectrului, a căror energie diferă. Prin analogie cu spectrul fononic, în acest caz vom defini o ramură „acustică” și una „optică”.

Considerînd pentru o rețea es, ramura acustică (aproximația temperaturilor joase), dependența de temperatură a căldurii specifice cît și a magnetizării [16] este dată de

$$C_v = 0,113 N k_B \left(\frac{|S_A - S_B|}{4 \mathcal{J}_{AB} S_A S_B} \right)^{3/2} (k_B T)^{3/2}, \quad (\text{IX. 4.7})$$

iar

$$M(T) = M(0) \left\{ 1 - \frac{0,1173}{|S_A - S_B|} \left[\frac{|S_A - S_B| k_B T}{4 \mathcal{J}_{AB} S_A S_B} \right]^{3/2} \right\}. \quad (\text{IX. 4.8})$$

Relațiile (IX. 4.7) și (IX. 4.8) sînt similare cu cele obținute în cazul unui feromagnet (relația (VII. 6.45)), exceptînd faptul că integrala de schimb efectivă este amplificată prin factorul $2 \frac{S_A S_B}{|S_A - S_B|}$. Am notat prin S spinul unui atom al feromagnetului.

Ordinea ferimagnetică este înrudită și cu cea antiferomagnetică. Ne așteptăm la o deviație de spin la punctul de zero pentru fiecare subrețea magnetică. Neglijând energia de anizotropie cât și termenii Zeeman, obținem [16]:

$$\Delta M_A (\text{punct zero}) = \Delta M_B (\text{punct zero}) = g\mu_B \sum_k \text{sh}^2 \theta_k = \frac{1}{2} g\mu_B \sum_k [(1 - R \gamma_k^2)^{-1/2} - 1], \quad (\text{IX. 4.9})$$

unde $R = \frac{2(S_A S_B)^{1/2}}{S_A + S_B} \leq 1$.

Pentru $S_A = S_B$ se obține o relație similară cu (VIII. 5.54), evidențiată în cazul antiferomagnetismului.

Cazul analizat teoretic reprezintă un caz ideal. Materialul ferimagnetic implică în general o descriere fizică mai complicată decât cea discutată mai sus, unde am luat în considerare numai interacțiile între vecini în ordinul unu situați pe subrețele diferite. Modelul unei de spin, pentru cazul în care sînt luate în considerare și interacțiile între spinii aflați în aceeași subrețea, a fost dezvoltat de Kaplan [17]. Cazul mai general a fost analizat de Wangness [18], care obține frecvențele de rezonanță, plecînd de la ecuațiile de mișcare. Acesta evidențiază că relația ce exprimă frecvențele de rezonanță într-un material ferimagnetic, se reduce la cea caracteristică unui mediu feromagnetic, dacă produsul între coeficientul cîmpului molecular și magnetizarea netă este mai mare comparativ cu cîmpul extern și cel de anizotropie.

În cazul cînd atît cîmpul extern cît și cel de anizotropie sînt relativ mici, căldura specifică urmează, la temperaturi joase, o dependență în $T^{3/2}$. Această comportare a fost verificată experimental de Kouvel [19] în cazul magnetitei (Fe_3O_4) (fig. IX. 4). Datele experimentale confirmă valabilitatea modelului undelor de spin în izolatori ferimagnetici. La temperaturi joase este mult mai ușor de analizat dependența de temperatură a căldurii specifice, comparativ cu cea a magnetizării, deoarece variația magnetizării este mică într-o zonă unde modelul undelor de spin poate fi considerat

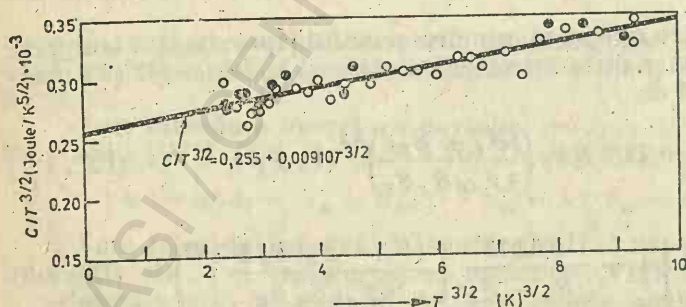


Fig. IX. 4. — Dependența de temperatură a căldurii specifice la magnetită, la temperaturi joase.

ca valabil. Constanta de proporționalitate a termenului $T^{3/2}$ diferă însă de cea dată de relația (IX. 4.7). Această diferență este justificată ușor ținînd seama că în analiza teoretică am considerat o structură cubică în care am admis numai interacții cu vecinii în ordinul unu, situați pe subrețele diferite, interacții ce nu pot lua în considerare întreaga realitate fizică.

Undele de spin în magnetită au fost studiate de unii autori [20–24]. Magnetita cristalizează într-o rețea de tip spinelic, de grup spațial $Fd\bar{3}m-O_h^7$ (paragraful IX. 10). În celula unitate sînt 16 poziții octaedrice (B) și 8 poziții tetraedrice. Structura ordonată magnetic constă din 6 subrețele efe care se întrepătrund două formate din atomii ce ocupă pozițiile A și 4 din atomii ocupînd pozițiile B . În analiza rezultatelor experimentale, se pleacă de la un hamiltonian de interacție [23] de forma

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & 2\mathcal{J}_{AB} \sum_{i,j} S_{Ai} S_{Bj} + 2\mathcal{J}_{AA} \sum_{i,j} S_{Ai} S_{Aj} + \\ & + 2\mathcal{J}_{BB} \sum_{i,j} S_{Bi} S_{Bj} - H \sum_i \mu_0 \mu_B g_A S_{Ai} - \\ & - H \sum_j \mu_0 \mu_B g_B S_{Bj}. \quad (\text{IX. 4.10}) \end{aligned}$$

Utilizînd aproximația liniară a unei de spin și considerînd interacțiile între vecinii în ordinul unu, se obțin relațiile de dispersie pentru cele șase subrețele magnetice ($\omega_1 \div \omega_6$).

Curbele de dispersie prezise de model au fost observate experimental [23] și comparate cu rezultatele calculelor teoretice. Mai recent [24] s-a introdus în plus față de hamiltonianul (IX. 4.10) și un termen de interacție cu vecinii de ordinul doi, $\mathcal{J}_{AS} = 1,76 \cdot 10^{-23}$ Joule ($0,11 \cdot 10^{-3}$ eV). Așa cum se vede în figura IX. 5 acordul între datele experimentale și datele calculate teoretic este bun. Ramura acustică pornește de la valoarea zero pentru $q = 0$, în cazul cînd anizotropia este neglijabilă. Prezența unui interval energetic întezis la $k = 0$ este legată de anizotropia magnetică. Astfel studiul regiunii cu k mic ne poate furniza informații privind anizotropia sistemului. Prin linie punctată am trasat curba $\omega \propto k^2$.

Analiza datelor experimentale permite evaluarea interacțiilor de schimb în și între subrețele. Unele date sînt prezentate în tabelul IX. 2 comparativ cu valorile interacțiilor de schimb obținute în aproximația cîmpului molecular. Interacțiile cele mai puternice apar între subrețelele magnetice A și B .

O analiză detaliată a undelor de spin în hematită a fost dată de M. Bloch și colab. [26]. Se evidențiază că interacția anizotropă între ionii aflați pe poziții tetraedrice poate justifica atît spectrul experimental cît și intensitățile observate.

Panthenet [27] experimental arată că în MnFe_2O_4 , magnetizarea spontană la temperaturi joase, urmează o relație în $T^{3/2}$ pînă la $T/T_c \simeq 0,7$. În cazul spinelilor NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 și Fe_3O_4 se pare însă că potrivirea cea mai bună cu datele experimentale este dată de o lege în T^2 .

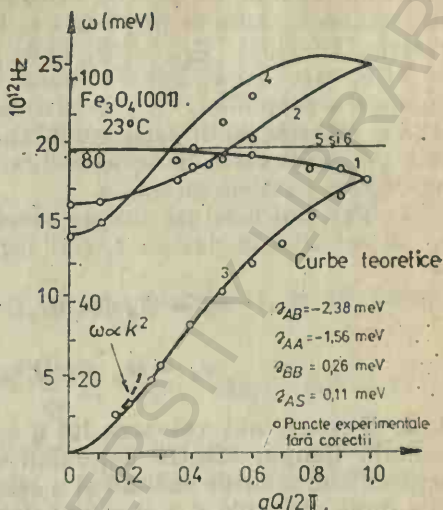


Fig. IX. 5. — Curbe de dispersie pentru magnetită: valori calculate și date experimentale (1 meV = $1,6 \cdot 10^{-22}$ Joule).

TABELUL IX. 2
Interacții de schimb în magnetită

Referința	$\mathcal{J}_{AB}$	$\mathcal{J}_{AA}$	$\mathcal{J}_{BB}$
	meV ($\times 1,6 \cdot 10^{-22}$ Joule)		
[22]	-2,42	-1,52	0,31
[23]	-2,40	0	0,24
[24]	-2,38	-1,56	0,26
[25]	-2	-1,50	0,04

IX.4.2. Unde de spin în structuri magnetice elicoidale

Vom considera în cele ce urmează o structură elicoidală în care axa elicei corespunde cu direcția z . În acest caz, spinii se rotesc în planul xy , deplasarea făcându-se după axa z . Exprimăm energia de anizotropie prin relația (IV. 7.34), $\epsilon_a = DS_z^2$, unde $D > 0$. Câmpul efectiv de anizotropie $-2DS_z$ este dirijat, pentru fiecare spin, după direcția z . Pentru a descrie comportarea spinilor, vom pleca de la un sistem local de coordonate u, v, w . Axa w coincide cu direcția spinului, pentru fiecare poziție a rețelei. Axa u este perpendiculară la această direcție și situată în planul xy în timp ce axa v este paralelă cu axa z .

Sistemul local de axe de coordonate pentru spinul situat în poziția $\mathbf{r}_m$ și cel aflat în poziția $\mathbf{r}_n$ sînt legate prin relațiile :

$$\begin{aligned}w_n &= w_m \cos(\mathbf{Q}\mathbf{r}_{mn}) - u_m \sin(\mathbf{Q}\mathbf{r}_{mn}), \\u_n &= w_m \sin(\mathbf{Q}\mathbf{r}_{mn}) + u_m \cos(\mathbf{Q}\mathbf{r}_{mn}),\end{aligned}\quad \text{[(IX. 4.11)]}$$

unde $\mathbf{Q}$ reprezintă valoarea lui q corespunzătoare minimului energiei de schimb. Câmpul efectiv acționînd asupra spinului S_n , va fi rezultatul acțiunii câmpului de schimb și a celui de anizotropie. Componentele acestuia după direcțiile u, v și w sînt date de :

$$\begin{aligned}H_{nw} &= \frac{2}{g\mu_0\mu_B} \sum_m \mathcal{J}(\mathbf{r}_{mn}) [S_{mw} \cos(\mathbf{Q}\mathbf{r}_{mn}) - S_{mu} \sin(\mathbf{Q}\mathbf{r}_{mn})], \\H_{nu} &= \frac{2}{g\mu_0\mu_B} \sum_m \mathcal{J}(\mathbf{r}_{mn}) [S_{mw} \sin(\mathbf{Q}\mathbf{r}_{mn}) + S_{mu} \cos(\mathbf{Q}\mathbf{r}_{mn})], \quad \text{[(IX. 4.12)]} \\H_{nv} &= \frac{2}{g\mu_0\mu_B} \sum_m \mathcal{J}(\mathbf{r}_{mn}) S_{mv} - 2DS_{nv}.\end{aligned}$$

Ecuatiile de mișcare se scriu :

$$-\hbar \frac{dS_{ni}}{dt} = -g\mu_0\mu_B S_{ni} \times \mathbf{H}_{ni}, \quad \text{(IX. 4.13)}$$

unde $i = u, v, w$.

Pentru oscilații mici avem :

$$\begin{aligned}\hbar \frac{dS_{nu}}{dt} &= g\mu_0\mu_B (S_{nv} H_{nw} - S_{nw} H_{nv}), \\ \hbar \frac{dS_{nv}}{dt} &= g\mu_0\mu_B (S_{nw} H_{nu} - S_{nu} H_{nv}).\end{aligned}\quad \text{(IX. 4.14)}$$

Vom considera $S_{nw} = S_{nv} = S$ și în același timp :

$$S_{nu} + iS_{nv} = (2S)^{1/2} a_n; \quad S_{nu} - iS_{nv} = (2S)^{1/2} a_n^+. \quad \text{(IX. 4.15)}$$

Neglijind termenii de ordinul doi în a și a^+ se obține [28]:

$$\begin{aligned}\hbar \frac{da_n}{dt} &= -2iS a_n \left[\sum_m \mathcal{J}(\mathbf{r}_{mn}) \cos(\mathbf{Q}\mathbf{r}_{mn}) \right] + iS \sum_m \mathcal{J}(\mathbf{r}_{mn}) (a_m + a_m^+) \cos(\mathbf{Q}\mathbf{r}_{mn}) + \\ &\quad + iS \sum_m \mathcal{J}(\mathbf{r}_{mn}) (a_m - a_m^+) - iSD(a_n - a_n^+), \\ \hbar \frac{da_n^+}{dt} &= 2iS a_n^+ \left[\sum_m \mathcal{J}(\mathbf{r}_{mn}) \cos(\mathbf{Q}\mathbf{r}_{mn}) \right] - iS \sum_m \mathcal{J}(\mathbf{r}_{mn}) (a_m + a_m^+) \cos(\mathbf{Q}\mathbf{r}_{mn}) - \\ &\quad - iS \sum_m \mathcal{J}(\mathbf{r}_{mn}) (a_m^+ - a_m) + iSD(a_n^+ - a_n).\end{aligned}\quad (\text{IX. 4.16})$$

Introducind transformatele Fourier ale operatorilor a_n și a_n^+ date de relația (VIII. 5.23), avem:

$$a_k = N^{-1/2} \sum_n a_n \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_n); \quad a_{-k}^+ = N^{-1/2} \sum_n a_n^+ \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_n). \quad (\text{IX. 4.17})$$

Ținând seama de transformatele Fourier ale lui $\mathcal{J}(\mathbf{r}_{mn})$ și S_n , cît și de faptul că $\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_n) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_{mn}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_n)$; $\mathbf{r}_{mn} = \mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n$; avem:

$$\begin{aligned}\hbar \frac{da_k}{dt} &= -2iS a_k \mathcal{J}(\mathbf{Q}) + \frac{1}{2} iS(a_k + a_{-k}^+) [\mathcal{J}(\mathbf{Q} + \mathbf{k}) + \mathcal{J}(\mathbf{Q} - \mathbf{k})] + \\ &\quad + iS(a_k - a_{-k}^+) [\mathcal{J}(\mathbf{k}) - D], \\ \hbar \frac{da_{-k}^+}{dt} &= 2iS a_{-k}^+ \mathcal{J}(\mathbf{Q}) - \frac{1}{2} iS(a_k + a_{-k}^+) [\mathcal{J}(\mathbf{Q} + \mathbf{k}) + \mathcal{J}(\mathbf{Q} - \mathbf{k})] + \\ &\quad + iS(a_k - a_{-k}^+) [\mathcal{J}(\mathbf{k}) - D].\end{aligned}\quad (\text{IX. 4.18})$$

Vom nota:

$$\frac{da_k}{dt} = -i\omega_k a_k; \quad \frac{da_{-k}^+}{dt} = -i\omega_k a_{-k}^+. \quad (\text{IX. 4.19})$$

Introducind relațiile (IX. 4.19) în (IX. 4.18) se obține un sistem de ecuații omogene în a_k și a_{-k}^+ . Rezolvind sistemul [28] avem

$$\hbar \omega_k = 2S \left\{ \left[\mathcal{J}(\mathbf{Q}) - \frac{1}{2} \mathcal{J}(\mathbf{Q} + \mathbf{k}) - \frac{1}{2} \mathcal{J}(\mathbf{Q} - \mathbf{k}) \right] [\mathcal{J}(\mathbf{Q}) - \mathcal{J}(\mathbf{k}) + D] \right\}^{1/2}. \quad (\text{IX. 4.20})$$

Raportul amplitudinilor este

$$r = \frac{S_{ku}}{iS_{kv}} = \frac{a_k + a_{-k}^+}{a_k - a_{-k}^+} = \frac{[\mathcal{J}(\mathbf{Q}) - \mathcal{J}(\mathbf{k}) + D]^{1/2}}{\left[\mathcal{J}(\mathbf{Q}) - \frac{1}{2} \mathcal{J}(\mathbf{Q} + \mathbf{k}) - \frac{1}{2} \mathcal{J}(\mathbf{Q} - \mathbf{k}) \right]^{1/2}}, \quad (\text{IX. 4.21})$$

unde S_{ku} și S_{kv} reprezintă transformatele Fourier ale lui S_{nu} și S_{nv} .

Analizînd relația (IX. 4.20) evidențiem următoarele cazuri particulare :

a). Cînd $k \rightarrow 0$, ω_k va tinde de asemenea la zero. S_{kv} conform cu relația (IX. 4.21) va tinde de asemenea la zero. Sistemul considerat se rotește ca un corp rigid în jurul axei elicei.

b). Dacă $k = \pm Q$ și $D = 0$ frecvența de oscilație tinde la zero ca și S_{kv} . Spinii oscilează cu un unghi de fază kr_n în direcția paralelă la axa elicei.

c). Cînd $k = \pm Q$ și D este mic, ω_k este finit, însă mic. Vectorii spin, în acest caz, oscilează eliptic. Amplitudinea de oscilație perpendiculară la axa elicei este mică, în timp ce amplitudinea după direcția paralelă la aceasta este mare. Rezultă deci o componentă oscilatorie a spinului total, perpendiculară la axa elicei.

Relația de dispersie (IX. 4.20) înglobează drept cazuri particulare pe cele obținute în cazul feromagnetismului și antiferomagnetismului. Vom considera în cele ce urmează cazul cînd $D = 0$.

a). *Feromagnetismul* se obține pentru $Q = 0$. În acest caz relația (IX. 4.20) se scrie

$$\omega = \frac{2S}{\hbar} [\mathcal{J}(0) - \mathcal{J}(k)]. \quad (\text{IX. 4.22})$$

Cînd k este mic $[\mathcal{J}(0) - \mathcal{J}(k)] \propto k^2$, deci obținem relație de dispersie caracteristică unui feromagnet ($\omega \propto k^2$).

b). *Antiferomagnetismul*. În acest caz $\cos(Qr_{mn}) = \pm 1$ după cum r_{mn} leagă doi atomi ai aceleiași subrețele sau a două subrețele diferite. Prima paranteză din relația (IX. 4.20), tinde spre zero ca și k^2 , în timp ce paranteza a doua rămîne finită. Se obține o lege de dispersie similară cu cea evidențiată în cazul unui material antiferomagnetic, unde $\omega \propto k$.

Să considerăm *formalismul Holstein-Primakoff*. Operatorii de spin pot fi exprimați prin operatorii a_n și a_n^+ în acord cu relațiile (VII. 6.8) — (VII. 6.10). Scrise pentru cazul de față au forma :

$$\begin{aligned} S_{nu} + iS_{nv} &= (2S)^{1/2} \left(1 - \frac{a_n^+ a_n}{2S} \right)^{1/2} a_n, \\ S_{nu} - iS_{nv} &= (2S)^{1/2} a_n^+ \left(1 - \frac{a_n^+ a_n}{2S} \right)^{1/2}, \\ S_{nv} &= S - a_n^+ a_n, \end{aligned} \quad (\text{IX. 4.23})$$

unde $[a_n, a_n^+] = 1$.

Relațiile (IX. 4.23) sînt exacte în măsura în care nu se ține seama de stările cu număr de bozoni mai mari de $2S$. Relațiile (IX. 4.15) și (IX. 4.23) sînt identice pentru $\left(1 - \frac{a_n^+ a_n}{2S} \right)^{1/2} \simeq 1$. Introducem transformatele Fourier ale operatorilor a_n și a_n^+ cît și transformarea liniară (VIII. 5.26), care în cazul de față are forma :

$$\begin{aligned} a_k &= \alpha_k \text{ch } \theta_k + \alpha_k^+ \text{sh } \theta_k, \\ a_k^+ &= \alpha_k^+ \text{ch } \theta_k + \alpha_k \text{sh } \theta_k, \end{aligned} \quad (\text{IX. 4.24})$$

$$\text{cu } \text{cth } 2\theta_k = \frac{A - B}{A + B},$$

unde

$$A = \mathcal{J}(\mathbf{Q}) - \mathcal{J}(\mathbf{k}) + D,$$

$$B = \mathcal{J}(\mathbf{Q}) - \frac{1}{2} \mathcal{J}(\mathbf{k} + \mathbf{Q}) - \frac{1}{2} \mathcal{J}(-\mathbf{k} + \mathbf{Q}), \quad (\text{IX. 4.25})$$

Deoarece $[a_k, a_k^+] = 1$ iar $\text{ch}^2 \theta_k - \text{sh}^2 \theta_k = 1$, rezultă că $[a_k, a_k^+] = 1$.

Dependența de temperatură a „lungimii” medii a spinilor este dată de

$$\langle S_{nv} \rangle = S - \langle a_n^+ a_n \rangle = S - N^{-1} \sum_{k,k'} \langle a_k^+ a_{k'} \rangle \exp[i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{r}_n]. \quad (\text{IX. 4.26})$$

Folosind operatorii a_k și a_k^+ , expresia (IX. 4.26) devine

$$\begin{aligned} \langle S_{nv} \rangle &= S - N^{-1} \sum_{k,k'} \langle (\alpha_k^+ \text{ch } \theta_k + \alpha_{-k} \text{sh } \theta_k) \times \\ &\times (\alpha_{k'} \text{ch } \theta_{k'} + \alpha_{-k'}^+ \text{sh } \theta_{k'}) \rangle \exp[i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{r}_n]. \end{aligned} \quad (\text{IX. 4.27})$$

Deoarece nu există relații între undele de spin cu valori $\mathbf{k}$ diferite, toți termenii din (IX. 4.27) exceptând cei pentru care $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$, sînt nuli. Avem astfel

$$\begin{aligned} \langle S_{nv} \rangle &= S - N^{-1} \sum [\langle n_k \rangle \text{ch}^2 \theta_k + (\langle n_k \rangle + 1) \text{sh}^2 \theta_k] = \\ &= S - N^{-1} \sum_k \left[\left(\langle n_k \rangle + \frac{1}{2} \right) \text{ch} 2\theta_k - \frac{1}{2} \right], \end{aligned} \quad (\text{IX. 4.28})$$

unde $\langle n_k \rangle$ este dat de relația (VII. 6.36).

La temperaturi joase sînt importante numai undele de spin de lungime de undă mare (k mic). Pentru această situație avem

$$\text{cth} 2\theta_k \simeq 1 + 2B/A \quad (\text{IX. 4.29})$$

și respectiv $\text{ch} 2\theta_k \simeq (4B/A)^{-1/2}$.

Ținînd seama de (IX. 4.29), relația (IX. 4.28) se scrie

$$\begin{aligned} \langle S_{nv} \rangle &= S - (16\pi^3 N)^{-1} \iiint (\text{ch} 2\theta_k - 1) d^3k - (8\pi^3 N)^{-1} \iiint \langle n_k \rangle \text{ch} 2\theta_k d^3k = \\ &= \text{const.} - (8\pi^3 N^{-1}) \iiint (A/4B)^{1/2} \frac{d^3k}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}\right) - 1}. \end{aligned} \quad (\text{IX. 4.30})$$

Termenul constant reprezintă lungimea spinului contractată prin mișcarea la punctul de zero. Deoarece $\hbar\omega_k = 2S(AB)^{1/2}$ iar $B \propto k^2$, termenul al doilea din relația (IX. 4.30) prezintă o dependență de temperatură în T^2 .

Efectul anizotropiei asupra configurației de spin este discutat în detaliu de Nagamiya [28].

IX.5. Modelul Néel al ferimagnetismului

Néel [25] folosind aproximația cîmpului molecular a elaborat prima descriere teoretică a comportării materialelor ferimagnetice. Modelul consideră două subrețele (A și respectiv B), momentele magnetice ale acestora fiind antiparalele orientate și avînd mărimi diferite.

Pentru a caracteriza interacțiile magnetice în sistem, vom introduce coeficienții cîmpului molecular N_{AA} , N_{AB} și N_{BB} . În cazul cînd interacțiile în sistem sînt de tip Heisenberg, coeficienții cîmpului molecular sînt definiți prin :

$N_{ij} = \frac{2z_{ij} \mathcal{J}_{ij}}{N_j g_i g_j \mu_0 \mu_B^2}$, unde $\mathcal{J}_{ij}$ reprezintă integrala de schimb, z_{ij} , numărul de vecini j ai unui atom i , N_j numărul de atomi j în rețea, iar g_i și g_j factorii de despicare spectroscopică ($i, j = A, B$).

Cîmpurile moleculare H_{mA} și H_{mB} și externe acționînd asupra unui purtător magnetic aparținînd subrețelei A și respectiv B sînt date de :

$$\begin{aligned} H_A &= H - N_{AA} M_A - N_{AB} M_B; \\ H_B &= H - N_{BA} M_A - N_{BB} M_B. \end{aligned} \quad (\text{IX. 5.1})$$

Deoarece interacțiile între cele două subrețele sînt antiferomagnetice, avem $N_{AB} > 0$. Se poate arăta că $N_{AB} = N_{BA}$. Valorile N_{AA} și N_{BB} pot fi atît pozitive cît și negative.

Deseori, interacțiile magnetice N_{AA} și N_{BB} , se exprimă în funcție de N_{AB} :

$$N_{AA} = \alpha N_{AB}; \quad N_{BB} = \beta N_{AB}. \quad (\text{IX. 5.2})$$

La echilibru termic, magnetizările subrețelor sînt date de

$$\begin{aligned} M_A &= N_A g_A \mu_B J_A B_{J_A}(x_A), \\ M_B &= N_B g_B \mu_B J_B B_{J_B}(x_B), \end{aligned} \quad (\text{IX. 5.3})$$

unde

$$\begin{aligned} x_A &= \frac{J_A g_A \mu_0 \mu_B}{k_B T} H_A, \\ x_B &= \frac{J_B g_B \mu_0 \mu_B}{k_B T} H_B, \end{aligned} \quad (\text{IX. 5.4})$$

$$B_{J_i}(x_i) = \frac{2J_i + 1}{2J_i} \text{cth} \frac{2J_i + 1}{2J_i} - \frac{1}{2J_i} \text{cth} \frac{1}{2J_i} x_i. \quad (\text{IX. 5.5})$$

Cunoscînd magnetizările la $T = 0$ K, $M_A(0)$ și $M_B(0)$ date de :

$$\begin{aligned} M_A(0) &= g_A N_A J_A \mu_B, \\ M_B(0) &= g_B N_B J_B \mu_B, \end{aligned} \quad (\text{IX. 5.6})$$

cît și coeficienții cîmpului molecular, se poate rezolva sistemul de ecuații transcendente (IX. 5.3) și deci descrie variația cu temperatura a magnetizării spontane a celor două subrețele M_A și M_B cît și a magnetizării rezultante $\bar{M} = M_A - M_B$ (fig. IX.6). Un asemenea program de calcul este descris în [29].

În cazul cînd atomii nu au un moment orbital, vom înlocui momentul cinetic total J , prin spinul S relațiile de mai sus păstrîndu-și evident valabilitatea.

Deasupra temperaturii Curie, T_c , substanța este paramagnetică și ca atare vom putea liniariza ecuațiile (IX. 5.3). Reținînd primul termen din dezvoltarea în serie, $B_J(x) \simeq \frac{J+1}{3J} x$, avem :

$$\begin{aligned} M_A &= \frac{C_A}{T} (H - N_{AA} M_A - N_{AB} M_B), \\ M_B &= \frac{C_B}{T} (H - N_{AB} M_A - N_{BB} M_B), \end{aligned} \quad (\text{IX. 5.7})$$

unde

$$\begin{aligned} C_A &= \frac{N_A g_A^2 \mu_0 \mu_B^2 J_A (J_A + 1)}{3k_B}; \\ C_B &= \frac{N_B g_B^2 \mu_0 \mu_B^2 J_B (J_B + 1)}{3k_B}. \end{aligned} \quad (\text{IX. 5.8})$$

Aranjînd convenabil termenii în (IX. 5.7), obținem :

$$\begin{aligned} (T + C_A N_{AA}) M_A + C_A N_{AB} M_B &= C_A H, \\ C_B N_{AB} M_A + (T + C_B N_{BB}) M_B &= C_B H. \end{aligned} \quad (\text{IX. 5.9})$$

Magnetizările subrețelor, obținute prin rezolvarea sistemului (IX.5.9) sînt date de :

$$\begin{aligned} M_A &= \frac{C_A (T + C_B N_{BB}) - C_A C_B N_{AB}}{(T + C_A N_{AA}) (T + C_B N_{BB}) - C_A C_B N_{AB}^2} H, \\ M_B &= \frac{C_B (T + C_A N_{AA}) - C_A C_B N_{AB}}{(T + C_A N_{AA}) (T + C_B N_{BB}) - C_A C_B N_{AB}^2} H. \end{aligned} \quad (\text{IX. 5.10})$$

Susceptivitatea magnetică este

$$\chi = \frac{M_A + M_B}{H}. \quad (\text{IX. 5.11})$$

Introducînd relațiile (IX. 5.10) în (IX.5.11) obținem o dependență de temperatură a susceptivității magnetice de forma :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi_0} + \frac{T}{C} - \frac{\sigma}{T - \theta}. \quad (\text{IX. 5.12})$$

Relația (IX. 5.12) reprezintă o hiperbolă, parametrii σ , θ , $1/\chi_0$ și C fiind funcții de coeficienții cîmpului molecular N_{AA} , N_{AB} , N_{BB} cît și constantele Curie C_A și C_B ale celor două subrețele; $C = C_A + C_B$.

$$1/\chi_0 = -\frac{1}{C^2} (C_A^2 N_{AA} + C_B^2 N_{BB} + 2C_A C_B N_{AB}),$$

$$\sigma = \frac{C_A C_B}{C^3} \{C_A^2 (N_{AA} - N_{AB})^2 + C_B^2 (N_{BB} - N_{AB})^2 -$$

$$- 2C_A C_B [N_{AB}^2 + N_{AA} N_{BB} - (N_{AA} + N_{BB}) N_{AB}]\}, \quad (\text{IX. 5.13})$$

$$\theta' = \frac{C_A C_B}{C} (N_{AA} + N_{BB} - 2N_{AB}).$$

În figura IX. 6 reprezentăm schematic dependența de temperatură a susceptibilității magnetice date de relația (IX. 5.12). Asimptota la hiperbolă este descrisă prin relația

$$1/\chi - 1/\chi_0 = T/C. \quad (\text{IX. 5.14})$$

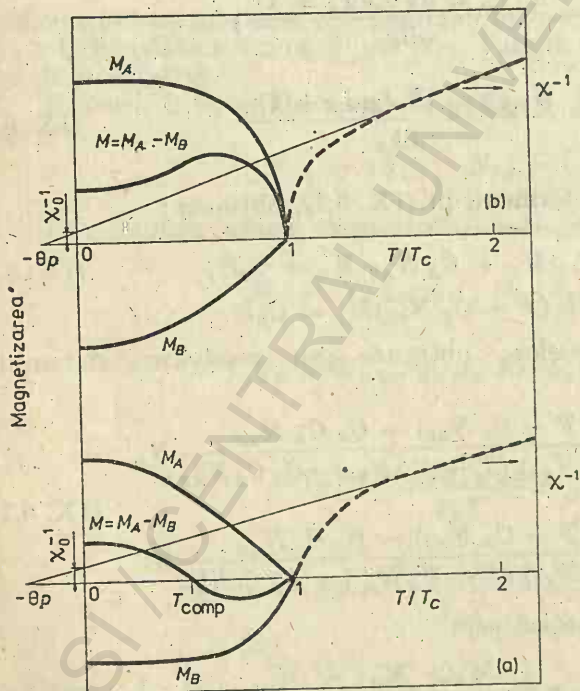


Fig. IX. 6. — Dependența de temperatură a magnetizării spontane și a inversului susceptibilității magnetice în cazul unor ferimagneți cu două subrețele.

Această relație poate fi scrisă în forma clasică Curie-Weiss. Pentru aceasta vom nota prin θ_p intersecția dreptei (IX. 5.14) cu axa temperaturilor. Ținând seama că $\theta_p = -C/\chi_0$ avem

$$\chi = \frac{C}{T + \theta_p}. \quad (\text{IX. 5.15})$$

Temperatura θ_p se numește *temperatura Curie asimptotică*.

Diferența în comportarea lui $\chi^{-1} = f(T)$ între feromagnetism și antiferomagnetism pe de o parte și ferimagnetism pe de altă parte, rezidă în creșterea rapidă a lui χ^{-1} în jurul lui T_c .

Temperatura Curie T_c , poate fi determinată din relațiile (IX. 5.9) pentru $H = 0$. În acest caz, determinantul format din coeficienții lui M_A și M_B trebuie să fie nul. În final se obține (omitiind valoarea fără semnificație fizică)

$$T_c = -\frac{1}{2}(C_A N_{AA} + C_B N_{BB}) + \frac{1}{2}[(C_A N_{AA} - C_B N_{BB})^2 - 4C_A C_B N_{AB}^2]^{1/2}. \quad (\text{IX. 5.16})$$

În funcție de *magnetizările subrețelelor* la $T = 0$ K cît și de *mărimea relativă a interacțiilor magnetice*, pot fi evidențiate diferite *moduri de variație a magnetizării spontane* rezultante $M(T) = M_A(T) - M_B(T)$. Pentru a clasifica aceste moduri de variație va trebui să analizăm: (1) domeniul în care apare ordinea magnetică; (2) valoarea magnetizării spontane la $T=0$ K; (3) comportarea magnetizării spontane în vecinătatea temperaturii Curie. Să detaliem acestea:

Pentru ușurința calculului și reprezentării vom exprima coeficienții cîmpului molecular în forma dată de relațiile (IX. 5.2). Introducînd aceste valori în expresia temperaturii Curie (IX. 5.16), pentru $T_N = 0$, obținem

$$\alpha\beta = 1. \quad (\text{IX. 5.17})$$

Considerînd un sistem de coordonate rectangular (α, β) aceasta reprezintă în cadranul III ($\alpha, \beta < 0$) ecuația hiperbolei $ACSB$ (fig. IX.7).

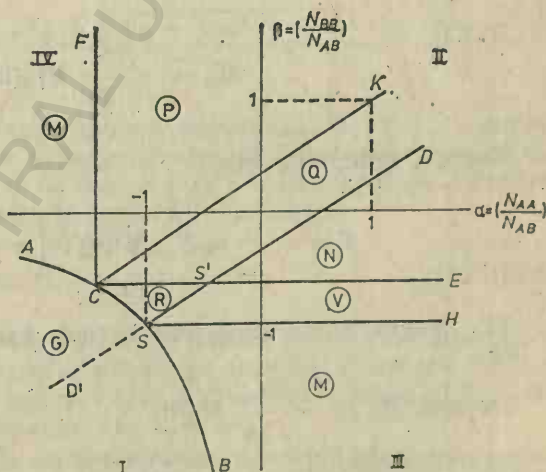


Fig. IX. 7. — Zonele de stabilitate ale diferitelor tipuri de variație cu temperatura a magnetizării spontane la materiale ferimagnetice. Simbolurile G, M, N, P, Q, R, V au semnificația din tabelul IX. 3.

Sub hiperbola $ACSB$, substanța nu prezintă o tranziție ordine-dezordine, aflîndu-se în întreg domeniul de temperatură, în starea paramagnetică. Deasupra acestei hiperbole, $T_c > 0$ și deci $\chi^{-1} \rightarrow 0$, materialul prezentînd o magnetizare spontană. Considerînd cele două subrețele coliniare și anti-paralele orientate, vom avea pentru orice temperatură $M(T) = M_A(T) - M_B(T)$.

Să analizăm *comportarea la* $T = 0$ K. Energia liberă a sistemului este

$$\epsilon = \mu_0 M_A H_{mA} - \mu_0 M_B H_{mB} = -\mu_0 N_{AB} (\alpha M_A^2 + 2M_A M_B + \beta M_B^2). \quad (\text{IX. 5.18})$$

Vom urmări soluțiile care conduc la valori minime ale energiei ϵ . Vom introduce notațiile $\lambda = M_A(0)/M(0)$ și $\mu = M_B(0)/M(0)$ astfel că $\lambda + \mu = 1$.

Avem următoarele situații:

I. Magnetizările celor două subrețele sînt nule $M_A = M_B = 0$. În acest caz

$$\epsilon_I = 0. \quad (\text{IX. 5.19})$$

II. Magnetizările ating valorile de saturație $M_A(0)$ și $M_B(0)$. Energia sistemului este

$$\epsilon_{II} = -\mu_0 N_{AB} M^2(0) [\alpha \lambda^2 + 2\lambda \mu + \beta \mu^2]. \quad (\text{IX. 5.20})$$

III. Magnetizarea subrețelei A, tinde spre valoarea sa de saturație $M_A(0)$. În acest caz: $\frac{\partial \epsilon_{III}}{\partial M_B} = 2M_A(0) + 2\beta M_B = 0$.

$$\text{De aici } M_B = -\frac{M_A(0)}{\beta},$$

sau

$$M_B = -\frac{\lambda}{\mu\beta} M_B(0). \quad (\text{IX. 5.21})$$

Energia sistemului este:

$$\epsilon_{III} = -\mu_0 N_{AB} M^2(0) \lambda^2 \left(\alpha - \frac{1}{\beta} \right). \quad (\text{IX. 5.22})$$

IV. Magnetizarea subrețelei B tinde spre valoarea sa de saturație $M_B(0)$.

$$\text{De aici } M_A = -\frac{\mu}{\lambda\alpha} M_A(0),$$

iar energia sistemului

$$\epsilon_{IV} = -\mu_0 N_{AB} M^2(0) \mu^2 \left(\beta - \frac{1}{\alpha} \right). \quad (\text{IX. 5.23})$$

Pentru o valoare λ (sau μ) dată, putem determina care din cele 4 soluții conduce la energia cea mai scăzută. În cel ce urmează, vom presupune $|M_A(0)| |M_B(0)|$ deci $\lambda \mu$. Considerînd sistemul de coordonate (α, β)

(fig. IX. 7) soluțiile obținute delimitează regiunile I, II, III, IV, prin :

$$\text{hiperbola } ACSB \quad \alpha\beta = 1,$$

$$\text{semidreapta } CF \quad \alpha = -\frac{M_B(0)}{M_A(0)} = \left(-\frac{\mu}{\lambda}\right). \quad (\text{IX. 5.24})$$

$$\text{semidreapta } CE \quad \beta = -\frac{M_A(0)}{M_B(0)} = \left(-\frac{\lambda}{\mu}\right),$$

$$\text{dreapta } SH \quad \beta = -1; N_{BB} = -N_{AB}.$$

Dependența de temperatură a magnetizării spontane în vecinătatea punctului Curie poate fi analizată dezvoltând în serie funcția Brillouin. Reținând primii doi termeni ai dezvoltării, avem :

$$M(T) = M_A(T) - M_B(T) = P \sqrt{\frac{T_c - T}{T_c}} \left(\lambda \sqrt{k} - \frac{\mu}{\sqrt{k}} \right) \sqrt{\frac{\lambda k + \mu/k}{\lambda k^2 + \mu/k^2}}, \quad (\text{IX. 5.25})$$

unde P este o constantă de multiplicare, iar k rădăcina pozitivă a ecuației

$$\lambda k^2 + (\beta\mu - \lambda\alpha)k - \mu = 0, \quad (\text{IX. 5.26})$$

deci

$$k_{12} = \frac{-(\beta\mu - \alpha\lambda) \pm \sqrt{(\beta\mu - \alpha\lambda)^2 + 4\lambda\mu}}{2\lambda}. \quad (\text{IX. 5.27})$$

Dacă $\Delta = \lambda\sqrt{k} - \mu/\sqrt{k} > 0$, magnetizarea rezultantă $M(T)$, are aceeași direcție cu $M_A(T)$. Pentru $\Delta < 0$, magnetizarea $M(T)$ este orientată în direcția lui $M_B(T)$. Vom avea $\Delta = 0$, dacă $k = \mu/\lambda = M_B(0)/M_A(0)$. Pentru a delimita regiunile Δ , vom trasa în figura IX. 7, dreapta

$$\lambda(\alpha + 1) - \mu(\beta + 1) = 0 \quad (\text{IX. 5.28})$$

Aceasta are panta $\lambda/\mu = M_A(0)/M_B(0)$ și trece prin vârful hiperbolei. Valorile $\Delta = 0$ corespund punctelor situate pe dreaptă. Deasupra dreptei, β crește în timp ce α scade, deci $k < k_1$ și $\Delta < 0$. Sub dreapta (IX. 5.28) β scade și α crește, deci $k > k_1$ și $\Delta > 0$.

Pentru a analiza variația cu temperatura a magnetizării spontane în jurul lui $T = 0$ K ne vom referi la fig. IX. 7. Considerăm regiunile FCE , ACF și BCE . În zona delimitată de FCE amîndouă subrețelele au magnetizările spontane corespunzătoare valorii de saturație. În regiunea ACF , doar subrețeaua B are magnetizarea saturată. Astfel, dependența de temperatură a magnetizării spontane a acestei subrețele este mică comparativ cu M_A . Magnetizarea spontană a subrețelei nesaturate (M_A) scade liniar cu temperatura în vecinătatea lui $T = 0$ K. Situația descrisă este asemănătoare în regiunea HSB , inversînd însă magnetizările. În consecință, în

regiunile ACF și BSH , magnetizarea rezultantă va crește liniar cu temperatura. În regiunea $ECSH$, magnetizarea spontană rezultantă va scădea liniar cu temperatura, deoarece magnetizarea spontană a rețelei nesaturate, în valoare absolută este mai mare.

În regiunea FCE ambele subrețele au magnetizările saturate. La valori scăzute ale temperaturii, vom aproxima funcția Brillouin prin

$$B_{J_i}(x_i) = 1 - \frac{1}{J_i} \exp\left(-\frac{x_i}{J_i}\right) \quad (i = A \text{ sau } B). \quad (\text{IX. 5.29})$$

În acest caz :

$$M(T) = |M_A(T) - M_B(T)| = M(0) \left[\mu - \lambda + \frac{\lambda}{J_A} \times \right. \\ \left. \times \exp\left\{-\frac{g\mu_0 \mu_B}{k_B T} M_A(0)(\alpha\lambda + \mu)\right\} - \frac{\mu}{J_B} \exp\left\{-\frac{g\mu_0 \mu_B}{k_B T} M_B(0)(\mu\beta + \lambda)\right\} \right]. \quad (\text{IX.5.30})$$

Pentru temperaturi scăzute, termenul cel mai mare (preponderent) are valoarea cea mai mică a exponentului (în valoare absolută). În cazul cînd argumentele sînt egale, avem

$$\lambda\alpha + \mu = \mu\beta + \lambda \quad (\text{IX.5.31})$$

Aceasta reprezintă ecuația dreptei CK în figura IX.7. În regiunea FCK magnetizarea spontană, lîngă $T = 0$ K, crește cu temperatura. Aceasta rezultă din faptul că β crește, α scade, deci $(\mu\beta + \lambda)$ crește și exponențiala respectivă scade. Deci $M(T)$ va crește. În regiunea ECK , magnetizarea spontană în vecinătatea lui $T = 0$ K, va scădea. Aceasta rezultă din faptul că α crește, β scade și deci $(\alpha\lambda + \mu)$ va crește, exponențiala va scădea și corespunzător și $M(T)$. În ambele cazuri tangenta la $M(T)$ la $T = 0$ K trebuie să fie orizontală. În cazul cînd ne aflăm pe dreapta CK , $M(T)$ are o comportare asemănătoare cu cea a unui feromagnet. În tabelul IX.3 rezumăm discuția de mai sus, privind condițiile în care apar diferite tipuri de variație cu temperatura a magnetizării spontane, schițînd curbele caracteristice.

Depinzînd de valorile magnetizărilor subrețelor la $T = 0$ K și de mărimea relativă a interacțiilor magnetice, pot apare diferite curbe de magnetizare. Deși, în general, magnetizările subrețelor descresc monoton cu creșterea temperaturii, forma magnetizării rezultante obținută prin scăderea magnetizărilor celor două subrețele poate fi extrem de variată. (Tabelul IX.3). Pentru exemplificare, prezentăm în figura IX.6 două tipuri de curbe de magnetizare (tip P și N) în care am evidențiat și variația termică a magnetizării subrețelor. Considerăm cazul cînd $M_A(0) > M_B(0)$. Dacă magnetizarea subrețelei $M_A(T)$ variază mai pronunțat cu temperatura decît $M_B(T)$, poate să apară un punct de compensare la o temperatură T_{comp} (fig. IX.6a), la care magnetizările celor două subrețele sînt egale. La temperaturi $T < T_{comp}$, magnetizarea rezultantă urmează direcția lui M_A ,

în timp ce pentru $T > T_{comp}$, aceasta are direcția lui M_B . Dacă magnetizarea subrețelei B scade mai rapid cu temperatura, magnetizarea rezultantă va crește pînă la o valoare M maximă, scăzînd apoi odată cu apropierea de temperatura Curie (fig. IX.6b).

TABELUL IX 3

DEPENDENȚA DE TEMPERATURĂ A MAGNETIZĂRII LA
MATERIALE FERIMAGNETICE $M_A(0) < M_B(0)$ ($\lambda < \mu$)

Regiunea din plan	Magnetizarea la $T=0K$					$M(T)$ în vecinătatea punctului Curie	Variația lui $M(0)$ în jurul lui $0K$	MODUL DE VARIAȚIE	
	Soluția pentru energia minimă	M_A $M_A(0)$	M_B $M_B(0)$	M $M(0)$	$M = M_A + M_B$				
GASB	I $M_A = M_B = 0$	DOMENIUL PARAMAGNETIC				ASB	ASB	ASB	
ACF	IV $M_B(0)$ $M_A = -\frac{\mu}{\lambda} M_B(0)$	$-\frac{\mu}{\lambda \alpha}$	1	$\mu(1 - \frac{1}{\alpha})$	$M = M_B$	ASD	ACF M crește liniar cu T	ACF	
FCE	II $M_A(0)$ $M_B(0)$	1	1	$\mu - \lambda$	$M = M_B$	MIIM _B	FCK M crește cu T	FCK	
						KCS'D	KCS'D M scade cu T	KCS'D	
						DSH MIIM _A	DS'E M scade cu T	DS'E	
ECSH	III $M_A(0)$ $M_B = \frac{\lambda}{\mu \beta} M_B(0)$	1	$\frac{\lambda}{\mu \beta}$	$-\lambda(1 - \frac{1}{\beta})$	$M = M_B$	ASD MIIM _B	ECSH M scade liniar cu T	ECSH	
						DSH MIIM _A	ES'S'H	ES'S'H	
HSB	VII	1	$\frac{\lambda}{\mu \beta}$	$\lambda(1 - \frac{1}{\beta})$	$M = M_A$	HSB MIIM _A	HSB	HSB	

IX.6. Structuri triunghiulare

În paragraful precedent am evidențiat că stabilitatea relativă a diferitelor tipuri de dependențe de temperatură a magnetizării depinde de valorile α și β . În regiunile ACF, ECSH și HSB magnetizarea uneia din subrețele, la $T = 0 K$, nu este saturată. Cauza pentru care M_A (sau M_B) nu poate atinge valoarea maximă, în principiu, nu poate fi atribuită faptului că subrețelele nu sînt saturate magnetic (lipsa aliniamentului paralel al spinilor). Aceasta ar veni în contradicție cu principiul al III-lea al termodinamicii. Ca atare, modelul considerat, cu două subrețele nu poate descrie comportarea ferimagnetului în aceste regiuni ale planului (α , β). Rezultă deci necesitatea de a considera un număr mai mare de subrețele magnetice ale căror magnetizări nu mai sînt, în mod necesar, paralele. Acest mod de abordare a problemei a fost dezvoltat de Yafet și Kittel [30].

Împărțirea în subrețele (paragraful IX.1) este o consecință a mărimii relative a interacțiilor magnetice în sistem. Analizînd cazul particular al feritelor spinelice, unde ionii magnetici ocupă poziții tetraedrice (A) cît și octaedrice (B), Yafet și Kittel [30] evidențiază că rețeaua A poate fi

împărțită în două subrețele A_1 și A_2 de tip cfc, iar rețeaua B în 4 rețele cfc. Dacă neglijăm anizotropia, se poate arăta că cele 4 subrețele B se pot reduce la două (B_1 și B_2).

În analiza ce urmează, vom considera un model magnetic avînd subrețelele: A_1, A_2, B_1, B_2 . Magnetizările acestora sînt: $\mathbf{M}_A = \mathbf{M}_{A_1} + \mathbf{M}_{A_2}$; $\mathbf{M}_B = \mathbf{M}_{B_1} + \mathbf{M}_{B_2}$. La $T = 0$ K avem $M_{A_1}(0) = M_{A_2}(0)$ și $M_{B_1}(0) = M_{B_2}(0)$. În consecință numărul de atomi în subrețelele A_1 și A_2 și respectiv B_1 și B_2 este același. Fiecare atom A_1 și A_2 este înconjurat prin același număr de atomi B_1 cît și B_2 (și reciproc). Un atom A_1 este înconjurat printr-un număr diferit de atomi de tip A_1 și A_2 . Discuția poate fi generalizată și pentru subrețelele B_i ($i = 1, 2$).

Cîmpul molecular acționînd asupra atomilor subrețelilor (neluînd în considerare cîmpul extern) este dat de:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{A_1} &= -N_{AB}[\mathbf{M}_{B_1} + \mathbf{M}_{B_2} + \alpha_1 \mathbf{M}_{A_1} + \alpha_2 \mathbf{M}_{A_2}] = -N_{AB}[\mathbf{M}_B + \alpha_2 \mathbf{M}_A - (\alpha_2 - \alpha_1) \mathbf{M}_{A_1}], \\ \mathbf{H}_{A_2} &= -N_{AB}[\mathbf{M}_{B_1} + \mathbf{M}_{B_2} + \alpha_1 \mathbf{M}_{A_1} + \alpha_2 \mathbf{M}_{A_2}] = -N_{AB}[\mathbf{M}_B + \alpha_2 \mathbf{M}_A - (\alpha_2 - \alpha_1) \mathbf{M}_{A_2}], \\ \mathbf{H}_{B_1} &= -N_{AB}[\mathbf{M}_{A_1} + \mathbf{M}_{A_2} + \beta_1 \mathbf{M}_{B_1} + \beta_2 \mathbf{M}_{B_2}] = -N_{AB}[\mathbf{M}_A + \beta_2 \mathbf{M}_B - (\beta_2 - \beta_1) \mathbf{M}_{B_1}], \\ \mathbf{H}_{B_2} &= -N_{AB}[\mathbf{M}_{A_1} + \mathbf{M}_{A_2} + \beta_2 \mathbf{M}_{B_1} + \beta_1 \mathbf{M}_{B_2}] = -N_{AB}[\mathbf{M}_A + \beta_2 \mathbf{M}_B - (\beta_2 - \beta_1) \mathbf{M}_{B_2}]. \end{aligned} \quad (\text{IX.6.1})$$

Constantele cîmpului molecular $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2$ (negative) sînt legate de coeficienții α și β , introduși în paragraful precedent prin

$$2\alpha = \alpha_1 + \alpha_2; \quad 2\beta = \beta_1 + \beta_2. \quad (\text{IX.6.2})$$

Relațiile de mai sus pot fi justificate ținînd seama de faptul că pentru o structură coliniară avem $\mathbf{M}_{A_1} = \mathbf{M}_{A_2} = \mathbf{M}_A/2$, și deci implicit sînt verificate egalitățile (IX.6.2).

Coeficienții cîmpului molecular $\alpha_1, \alpha_2; \beta_1, \beta_2$, reflectă interacții antiferomagnetice în cadrul aceleiași subrețele de tip α și respectiv β . În structura ferimagnetică coliniară toate momentele aceleiași subrețele de tip α și β sînt paralele, deoarece caută să fie antiparalele la momentele celeilalte subrețele magnetice. Această tendință de orientare, este amplificată în special în cazul cînd cuplajul de schimb în interiorul aceleiași subrețele de tip α și β este feromagnetic. Dacă cuplajul între subrețelele α și respectiv β , este antiferomagnetic și mic o interacție puternică între subrețele va conduce la o ordonare feromagnetică în cadrul aceleiași subrețele. Dacă interacția antiferomagnetică, este destul de puternică, avînd o mărime comparabilă cu o aceeaia dintre subrețele, momentele magnetice ale subrețelilor α_i și respectiv β_i nu mai pot rămîne aliniate paralel.

La 0 K toate subrețelele sînt saturate. Notăm $y = M_{A_1}/M_B$. Orice configurație magnetică poate fi caracterizată prin unghiurile φ și ψ între direcțiile magnetizărilor $\mathbf{M}_{A_1}, \mathbf{M}_{A_2}$ și respectiv $\mathbf{M}_{B_1}$ și $\mathbf{M}_{B_2}$ (fig. IX.8). Energia corespunzătoare acestor configurații este

$$\begin{aligned} \epsilon &= -\frac{\mu_0}{2} \sum_i \mathbf{H}_{mi} \cdot \mathbf{M}_i = \\ &= -\frac{\mu_0 N_{AB} M_B^2}{8} [(\alpha_1 + \alpha_2 \cos 2\varphi)y^2 + (\beta_1 + \beta_2 \cos 2\psi) + 4y \sin \varphi \sin \psi] \end{aligned} \quad (\text{IX.6.3})$$

Valorile φ și ψ care conduc la o valoare minimă a energiei ϵ sînt :

I. Dacă $\alpha_2\beta_2 > 1$, $\varphi = \psi = 0$. Configurația antiferomagnetică dublă este cea mai stabilă, pentru orice valoare $y = M_A/M_B$.

II. Dacă $\alpha_2\beta_2 < 1$ starea fundamentală depinde de y . Valorile $1/\alpha_2$ și β_2 delimitează trei zone (fig. IX.8) :

a) — pentru $1/|\alpha_2| < y$ soluția este $\psi = \frac{\pi}{2}$; $\sin \varphi = 1/|\alpha_2|y$;

b) — pentru $|\beta_2| < y < 1/|\alpha_2|$ soluția este $\varphi = \psi = \pi/2$;

c) — pentru $0 < y < |\beta_2|$ soluția este $\varphi = \pi/2$, $\sin \psi = y/|\beta_2|$.

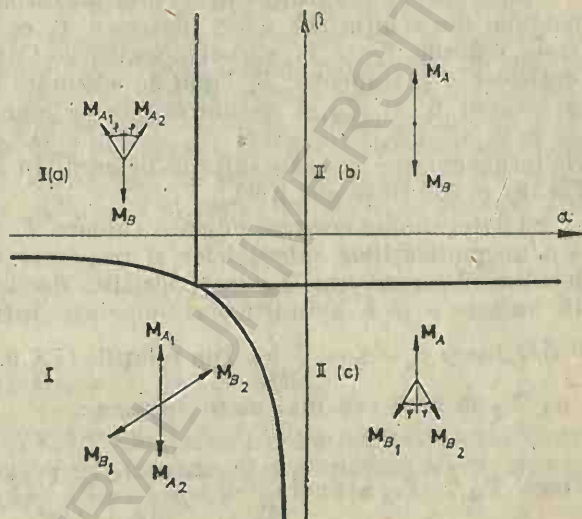


Fig. IX. 8. — Zone de stabilitate a structurilor triunghiulare.

Domeniile de stabilitate ale diferitelor configurații sînt reprezentate în figura IX.8. Analizînd rezultatele de mai sus se observă că aranjarea triunghiulară reprezintă o generalizare a soluțiilor III și IV date de Néel. Pentru soluția a II-a, $\alpha_2\beta_2 < 1$ magnetizarea subrețelei B este $2M_B \sin \psi = 2M_A/|\beta_2|$. Modelul Néel dă $2M_A/|\beta|$. Această deosebire este rezultatul presupunerii $\beta_2 = \beta_1$, făcută de Néel, ca urmare a neconsiderării aranjamentelor antiferomagnetice în cadrul aceleiași subrețele de tip α sau β .

Pentru a determina temperaturile Curie ale sistemului vom pleca de la relațiile (IX.6.1). În starea paramagnetică avem :

$$M_{A_{1,2}} = C_A \frac{H_{A_{1,2}}}{2T} ; \quad M_{B_{1,2}} = C_B \frac{H_{B_{1,2}}}{2T} . \quad (\text{IX.6.4})$$

La punctul Curie (unde magnetizările tind spre zero), determinantul format de coeficienții magnetizărilor subrețelelor trebuie să fie nul.

Înlocuind cîmpurile moleculare în relația (IX.6.1) prin (IX.6.4) vom obține :

$$T_{cA} = \frac{1}{2} C_A N_{AB} (\alpha_2 - \alpha_1), \quad (a)$$

$$T_{cB} = \frac{1}{2} C_B N_{AB} (\beta_2 - \beta_1), \quad (b) \quad (IX.6.5)$$

$$T_{c3} = -\frac{1}{2} (C_A N_{AA} + C_B N_{BB}) + \frac{1}{2} [(C_A N_{AA} - C_B N_{BB})^2 - 4 C_A C_B N_{AB}^2]^{1/2}. \quad (c)$$

Am omis temperatura Curie corespunzătoare semnelui $(-)$ în fața radicalului din relația (IX.6.5c), deoarece T_c este întotdeauna mai mare ca zero. Valorile T_{cA} și T_{cB} sînt temperaturile Curie antiferomagnetice ale subrețelelor A și respectiv B . Tipul de ordonare la $T < T_{ci}$ este ferimagnetic pentru $T_{ci} = T_{c3}$ și antiferomagnetic pentru $T_{ci} = T_{cA}$ sau T_{cB} . Dacă $\alpha_2 = \alpha_1$ și $\beta_2 = \beta_1$ avem $T_{cA} = T_{cB} = 0$, deci numai temperatura Curie ferimagnetică T_{c3} este diferită de zero. În acest caz obținem relația (IX.5.16) evidențiată de Néel.

Să determinăm cea mai ridicată valoare T_c , funcție de mărimea relativă a magnetizărilor subrețelelor și respectiv a coeficienților cîmpului molecular. Temperatura T_{c3} este pozitivă dacă $\alpha\beta < 1$. Să introducem două numere a și b avînd valori cuprinse între 0 și 1, astfel încît $\alpha_2 - \alpha_1 = 2\alpha a$ și $\beta_2 - \beta_1 = \frac{2}{3} b\beta$. Din relațiile (IX.6.5) rezultă condiția pentru ca T_{c3} să aibă cea mai mare valoare :

$$1) \text{ Dacă } T_{c3} > T_{cA} \text{ atunci } \frac{C_A}{C_B} < \frac{-1 - (a+1)\alpha\beta}{a(a+1)\alpha^2} \text{ și } [-1 - (a+1)\alpha\beta] > 0,$$

$$2) \text{ Dacă } T_{c3} > T_{cB} \text{ atunci } \frac{C_A}{C_B} > \frac{b(b+3)\beta^2}{3[-3 - (b+3)\alpha\beta]} \text{ și } [-3 - (b+3)\alpha\beta] > 0.$$

O valoare oarecare C_A/C_B poate satisface aceste ecuații dacă

$$\frac{b(b+3)\beta^2}{3[-3 - (b+3)\alpha\beta]} < \frac{-1 - (a+1)\alpha\beta}{a(a+1)\alpha^2}. \quad (IX.6.6)$$

Inegalitatea (IX.6.6) se reduce la $\alpha\beta < 3/(a+1)(b+3)$. Deoarece $\alpha_2 = (a+1)\alpha$ și $\beta_2 = \beta(b+3)/3$ avem $\alpha_2\beta_2 < 1$. În cazul cînd $\alpha_2\beta_2 > 1$ atît pentru $-3 - (b+3)\alpha\beta < 0$ sau $-3 - (b+3)\alpha\beta > 0$, semnul inegalității în relația (IX.6.6) trebuie inversat. În ambele situații T_{c3} nu are cea mai ridicată valoare. Astfel, dacă aranjamentul dublu antiferomagnetic este starea fundamentală la 0 K, T_{cA} sau T_{cB} au cele mai ridicate valori. Dacă starea fundamentală este triunghiulară sau ferimagnetică, punctul

Curie cel mai mare nu este necesar să fie dat de T_{c3} . Notînd prin l și r partea stîngă și respectiv dreaptă a lui (IX.6.6), cazurile posibile deduse din această relație sînt :

a) $\alpha_2\beta_2 < 1$ cu $-1 - (a+1)\alpha\beta > 0$ și $-3 - (b+3)\alpha\beta > 0$, atunci

$$T_{c3} > T_{cB} \text{ și } T_{c3} > T_{cA} \quad \text{pentru } l < C_A/C_B < r,$$

$$T_{cB} < T_{c3} < T_{cA} \quad \text{pentru } r < C_A/C_B,$$

$$T_{cA} < T_{c3} < T_{cB} \quad \text{pentru } C_A/C_B < l;$$

b) dacă $\alpha_2\beta_2 < 1$ cu $-1 - (a+1)\alpha\beta < 0$ și $-3 - (b+3)\alpha\beta < 0$ atunci pentru orice C_A/C_B avem $T_{c3} < T_{cA}$ și $T_{c3} < T_{cB}$.

Dacă $\alpha_2\beta_2 = 1$ atunci $l = r$ și astfel că $T_{cA} = T_{cB} = T_{c3}$.

Variațiile termice ale magnetizărilor spontane pot fi descrise prin funcții Brillouin. Deoarece aceste funcții depind parametric de cîmpurile de schimb, să explicităm pentru început valorile acestora. Admitem că descompunerea în subrețele are loc numai în cadrul subrețelei A deci $\mathbf{M}_{B_1} = \mathbf{M}_{B_2} = \mathbf{M}_B/2$ iar $\mathbf{M}_{A_1} \neq \mathbf{M}_{A_2}$. Momentul magnetic al unui atom trebuie să fie paralel cu cîmpul molecular. În acest caz conform cu relațiile (IX.6.1) rezultă că $\mathbf{M}_B + \alpha_2\mathbf{M}_A = 0$ și respectiv $\mathbf{M}_A + \beta_2\mathbf{M}_B = 0$. Deci

$$\mathbf{H}_{B_1} = \mathbf{H}_{B_2} = \mathbf{H}_B = -N_{AB} \left(\frac{\beta_1 + \beta_2}{2} \mathbf{M}_B + \mathbf{M}_A \right) = N_{AB} \left(\frac{1}{\alpha_2} - \frac{\beta_1 + \beta_2}{2} \right) \mathbf{M}_B, \quad (\text{IX.6.7})$$

$$\mathbf{H}_{A_1} = N_{AB} (\alpha_2 - \alpha_1) \mathbf{M}_{A_1}; \quad \mathbf{H}_{A_2} = N_{AB} (\alpha_2 - \alpha_1) \mathbf{M}_{A_2}.$$

În acord cu relațiile (IX.6.7) cîmpul molecular depinde numai de magnetizarea subrețelei pe care acesta acționează. Comportarea este asemănătoare materialelor feromagnetice. Astfel :

$$M_{A_1} = M_{A_2} = \frac{M_A(0)}{2} B_{JA}(x_A), \quad (\text{IX.6.8})$$

$$M_B = M_B(0) B_{JB}(x_B),$$

unde

$$x_A = \frac{g_A J_A \mu_0 \mu_B}{k_B T} N_{AB} (\alpha_2 - \alpha_1) M_{A_1}, \quad (\text{XI.6.9})$$

$$x_B = \frac{g_B J_B \mu_0 \mu_B}{k_B T} N_{AB} \left(\frac{1}{\alpha_2} - \beta \right) M_B.$$

Magnetizarea resultantă este :

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_B - 2\mathbf{M}_{A_1} \cos \varphi \quad (\text{IX.6.10})$$

Ținând seama ca $\mathbf{M}_B + \alpha_2 \mathbf{M}_A = 0$, relația (IX.6.10) se scrie

$$M = \left(1 - \frac{1}{\alpha_2}\right) M_B. \quad (\text{IX.6.11})$$

Din relația (IX.6.11) se observă că magnetizarea rezultantă nu depinde decât de variația termică a magnetizării subrețelei B.

Structura triunghiulară este stabilă la $T = 0$ K. Dacă temperatura crește, unghiul φ va scădea, cele două subrețele A_1 și A_2 tind spre o dispunere paralelă. Pentru $M_A = 2M_{A_1}$, $\varphi = 0$ temperatura Curie este dată de prima relație (IX.6.5). Deoarece magnetizările celor două subrețele vor varia în mod independent, fiecare subrețea se caracterizează printr-un punct critic efectiv T_{cA} și T_{cB} . Dependența de temperatură a magnetizării pentru situațiile când $T_{cB} < T_{cA}$ și respectiv $T_{cB} > T_{cA}$ sînt prezentate de exemplu de Herpin [31].

IX.7. Feromagnetismul slab

IX.7.1. Descriere fenomenologică

Măsurătorile experimentale au evidențiat că unele materiale, la temperaturi joase, prezintă un moment magnetic mic de ordinul $(10^{-2} - 10^{-3})\mu_B$. Această comportare a fost atribuită la început [32] prezenței unor impurități feromagnetice sau a unei distribuții de momente magnetice orientate în direcțiile „sus” ($\uparrow$) și respectiv „jos” ($\downarrow$) ce nu se compensează, ca urmare a unor imperfecțiuni ale cristalului sau a prezenței granițelor domeniilor antiferomagnetice. Dzialoshinski [33] justifică comportarea materialelor cu magnetizare mică, admitînd că la unele materiale antiferomagnetice direcțiile spinilor celor două subrețele pot să difere față de axa comună și ca atare să rezulte o magnetizare spontană mică perpendiculară pe această axă. O discuție detaliată a acestui tip de interacție, a fost prezentată de Moriya [34]. Menționăm că, această comportare mai este cunoscută și sub denumirea de *feromagnetism parazit* [35] sau *antiferomagnetism înclinat* [36].

Dependența de temperatură a magnetizării spontane este asemănătoare cu cea a unui antiferomagnet. La $T > T_N$, inversul susceptivității magnetice crește rapid, în jurul lui T_N , pentru ca apoi să urmeze o variație de tip Curie-Weiss (fig. IX.9). Această comportare a fost evidențiată la un număr de substanțe ca Fe_2O_3 [37], NiF_2 [38], MnCO_3 , CoCO_3 [39] etc. Măsurătorile prin difracție de neutroni evidențiază că sub temperatura Néel, T_N , aceste sisteme sînt ordonate antiferomagnetic.

Faptul că feromagnetismul slab este o proprietate intrinsecă a materialelor a fost evidențiat de Dzialoshinski [33] utilizînd o descriere fenomenologică. Aceasta arată că atunci cînd spinii în $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sînt perpendiculari pe axa trigonală, atît aranjamentul de spin antiferomagnetic, cît și aranjamentul cu spinii înclinați are aceeași simetrie. În ultima situație vom avea un moment magnetic rezultat, perpendicular la axa trigo-

nală, deci un vector moment magnetic care este invariant la transformările de simetrie ale grupurilor magnetice. Exprimind energia liberă a sistemului, în funcție de magnetizările subrețelelor, apar termeni care favorizează o ordonare magnetică, în care spinii sînt înclinați. Feromagnetismul slab, poate fi atribuit atît cuplajului de schimb antisimetric cit și anizotropiei locale.

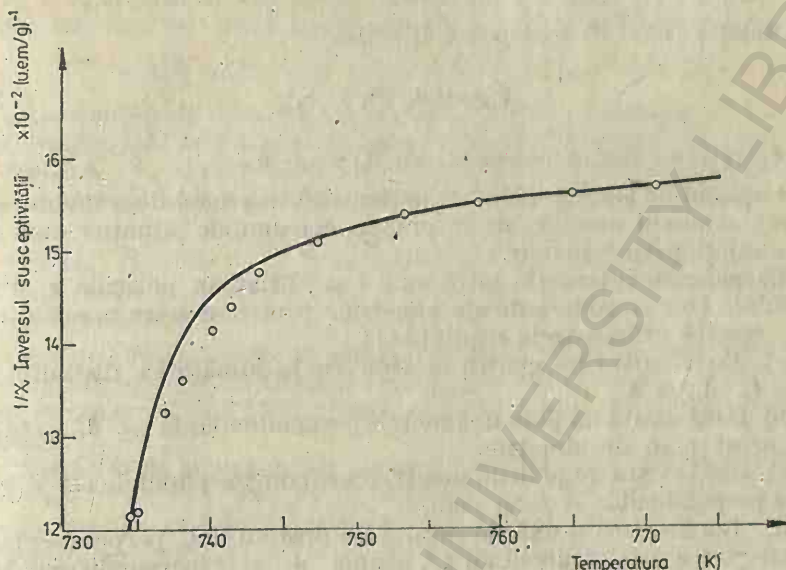


Fig. IX. 9. — Dependența de temperatură a inversului susceptivității magnetice pentru NiF_2 [38]. Prin linie plină s-au reprezentat valorile calculate teoretic. în acord cu relația (IX.7.22)

IX.7.2. Interacții de schimb antisimetrice

Pentru început vom discuta cuplajul antisimetric propus de Dzialoshinski [33, 34]. Cea mai generală formă de interacție bilineară spin-spin se poate scrie

$$[\mathcal{V}_{ij} = \sum_{\alpha, \beta} \mathcal{J}_{\alpha\beta} S_{i\alpha} S_{j\beta} \text{ unde } \alpha, \beta = x, y, z. \quad (\text{IX.7.1})$$

Tensorul $\mathcal{J}_{\alpha\beta}$ poate fi descompus într-o parte simetrică $\mathcal{J}_{\alpha\beta}^S$ și una antisimetrică $\mathcal{J}_{\alpha\beta}^A$: $\mathcal{J}_{\alpha\beta}^S = \mathcal{J}_{\beta\alpha}^S$; $\mathcal{J}_{\alpha\beta}^A = -\mathcal{J}_{\beta\alpha}^A$.

Interacțiile spin-spin vor putea fi descompuse la rîndul lor într-o parte simetrică $\mathcal{V}_{ij}^S$ și una antisimetrică $\mathcal{V}_{ij}^A$: $\mathcal{V}_{ij} = \mathcal{V}_{ij}^S + \mathcal{V}_{ij}^A$.

Partea simetrică poate fi exprimată în forma

$$\mathcal{V}_{ij}^S = \mathcal{J}_x S_{ix} S_{jx} + \mathcal{J}_y S_{iy} S_{jy} + \mathcal{J}_z S_{iz} S_{jz}. \quad (\text{IX.7.2})$$

Presupunem că $\mathcal{J}_z$ este cel mai mare dintre coeficienții de interacție. În acest caz cel mai favorabil aranjament este cel antiferomagnetic cu spinii orientați după direcția z . Astfel, partea simetrică a cuplajului de

spin nu poate conduce la o deviația de la coliniaritatea spinilor celor două subrețele. Partea antisimetrică a interacției de schimb este dată de

$$\mathcal{V}_{ij}^A = \mathcal{V}_{xy}^A(S_{ix} S_{jy} - S_{iy} S_{jx}) + \mathcal{V}_{yz}^A(S_{iy} S_{jz} - S_{iz} S_{jy}) + \mathcal{V}_{zx}^A(S_{iz} S_{jx} - S_{ix} S_{jz}), \quad (\text{IX.7.3})$$

Relația (IX.7.3) mai poate fi scrisă

$$\mathcal{V}_{ij}^A = \mathbf{d}_{ij} (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j), \quad (\text{IX.7.4})$$

unde $\mathbf{d}_{ij}$ este un vector constant, iar $\mathbf{d}_{ij} = -\mathbf{d}_{ji}$.

Cuplajul de schimb (IX.7.4) acționează în sensul de a înclina spinii, deoarece minimul energiei de interacție corespunde situației când spinii sînt aranjați perpendicular.

Considerăm interacția între ioni i și j aflați în pozițiile $\mathbf{r}_i$ și $\mathbf{r}_j$ ale cristalului. Din considerente de simetrie, pentru determinarea direcției lui $\mathbf{d}_{ij}$, rezultă următoarele reguli [34]:

a). Dacă există un centru de simetrie la jumătatea distanței $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, $\mathbf{d}_{ij} = 0$.

b). Dacă există un plan de simetrie perpendicular la $\mathbf{r}_{ij}$, $\mathbf{d}_{ij}$ este paralel la acest plan de simetrie.

c). Dacă există un plan de simetrie care conține punctele i și j , atunci $\mathbf{d}_{ij}$ este perpendicular la acest plan.

d). Dacă există o axă de rotație de ordinul doi, perpendiculară la $\mathbf{r}_{ij}$ și care trece prin mijlocul lui $\mathbf{r}_{ij}$, atunci $\mathbf{d}_{ij}$ este perpendicular la axa de ordinul doi.

e). Dacă există o axă de ordinul n ($n \geq 2$) după direcția $\mathbf{r}_{ij}$, atunci $\mathbf{d}_{ij}$ este paralel la $\mathbf{r}_{ij}$.

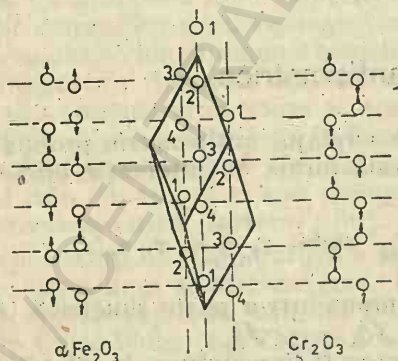


Fig. IX. 10. — Modul de dispunere a ionilor în celula elementară $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ și Cr_2O_3

Dzialoshinski [33] și Moriya [34] au considerat ca exemple pentru ilustrarea cuplajului antisimetric $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cât și diflorurile unor metale de tranziție.

Vom exemplifica modul în care apare cuplajul antisimetric analizând comportarea magnetică a compuşilor $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ și Cr_2O_3 ce cristalizează într-o rețea romboedrică $3m$ (D_{3d}^6). În fiecare celulă unitate (fig. IX. 10) sînt 4 ioni Fe^{3+} (sau Cr^{3+}) așezați în lungul axei trigonale a romboedrului. Elementele de simetrie sînt $1(E)$; $\pm 3z(2C_3)$; $3(2_1)$ ($3U_2$); $1(S_2)$; $\pm 3z(2S_6)$;

$3(\bar{2}_1) (3\sigma_v)$ (vezi paragraful IV.2.3). Deoarece există axa de rotație de ordinul trei, $3z(C_3)$ vectorul d pentru orice pereche în lungul axei trigonale trebuie să fie paralel la axa trigonală. Centrul de inversie $\bar{1}(S_2)$ aflat la jumătatea distanței între ionii 1 și 4 sau 2 și 3 face să nu apară un cuplaj antisimetric între ionii 1 și 4 sau 2 și 3. Interacțiile de schimb între spinii S_1 și S_2 , S_1 și S_3 trebuie să fie egale, dar de semn opus cu cele între S_3 și S_4 și S_2 și S_4 din cauza existenței unui plan de reflexie $\bar{2}_1(\sigma_v)$. Cuplajul antisimetric între spinii din celula unitate are forma:

$$\mathcal{V}^A = d[S_1 \times S_2 - S_3 \times S_4] + d'[S_1 \times S_3 - S_2 \times S_4]. \quad (\text{IX.7.5})$$

Experiențele de difracție de neutroni [40] au evidențiat că în starea antiferomagnetice, celula unitate magnetică este identică cu cea cristalină. Spinii S_1 , S_2 , S_3 și S_4 diferă numai ca semn, suma lor în celula unitate fiind zero. În cele două structuri avem următoarele orientări ale spinilor:

$$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3: S_1 = S_4 = S; S_2 = S_3 = S'; \mathcal{V}^A = (d + d')(S + S'), \quad (\text{IX. 7.6})$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_3: S_1 = S_3 = S; S_2 = S_4 = S'; \mathcal{V}^A = 0.$$

Deci în $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ apare un cuplaj antisimetric între momentele magnetice ale subrețelelor, în timp ce acesta este nul în Cr_2O_3 . Astfel $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ este un feromagnet slab [40] în timp ce Cr_2O_3 are o comportare antiferomagnetice.

Interacția de superschimb, în mod obișnuit, este izotropă și în consecință este simetrică. Interacția n -polară este de asemenea simetrică. Poate să apară o contribuție antisimetrică numai în cazul când tensorii g de despărare spectroscopică [41] (vezi paragraful IV.7.2) ai celor doi ioni sînt diferiți. Mărimea acestei ultime contribuții se presupune a fi mică, de ordinul lui $(\Delta g/g)^2 \mathcal{J}$. Ca rezultat al unui efect combinant al cuplajului spin-orbită și al interacției de superschimb, care pot avea atît contribuții simetrice cît și antisimetrice, poate apare o interacție de superschimb anizotropă. Moriya [34] discută originea interacțiilor de superschimb folosind formalismul Anderson [42] (paragraful VIII.7). Acesta evidențiază că toți termenii superschimbului anizotrop, liniari în cuplajul spin-orbită, sînt antisimetrice la interschimbarea a doi spini (relația IX.7.4) iar termenii patratici în cuplajul spin-orbită, sînt simetrici. Moriya [34] consideră doi ioni (1) și (2) aflați în pozițiile R_1 și R_2 . Notăm prin $|f_1\rangle$ și $|f_2\rangle$ stările fundamentale și prin $|e_1\rangle$ și $|e_2\rangle$ stările excitate ale celor doi ioni. Se poate considera un proces în ordinul doi în care ionul (1) trece din starea $|f_1\rangle$ în starea $|e_1\rangle$ ca urmare a interacției spin-orbită și care revine din starea $|e_1\rangle$ în starea $|f_1\rangle$ ca urmare a interacției de schimb cu atomul (2). Notăm prin $\mathcal{J}$ și $\mathcal{J}'$ integralele de schimb (relația VII.2.14)). Energia de perturbație în ordinul doi, care este biliniară în cuplajul spin-orbită cît și în interacția de schimb, are forma

$$\mathcal{V}^A = \sum_{e_1} 2 \left\{ \frac{\langle f_1 | \lambda L_1 S_1 | e_1 \rangle \mathcal{J} S_1 S_2}{\epsilon_{f_1} - \epsilon_{e_1}} + \frac{\mathcal{J} S_1 S_2 \langle e_1 | \lambda L_1 S_1 | f_1 \rangle}{\epsilon_{f_1} - \epsilon_{e_1}} \right\} + \sum_{e_2} \left\{ \frac{\langle f_2 | \lambda L_2 S_2 | e_2 \rangle \mathcal{J}' S_1 S_2}{\epsilon_{f_2} - \epsilon_{e_2}} + \frac{\mathcal{J}' S_1 S_2 \langle e_2 | \lambda L_2 S_2 | f_2 \rangle}{\epsilon_{f_2} - \epsilon_{e_2}} \right\}. \quad (\text{IX.7.7})$$

Dacă starea fundamentală este nedegenerată, elementele de matrice ale lui L în relația IX.7.7 sînt pur imaginare astfel că $\langle f_1 | L_1 | e_1 \rangle =$

$= -\langle e_1 | L_1 | f_1 \rangle$ și deci primii doi termeni se scriu :

$$\begin{aligned} \mathcal{V} &= 2\lambda \sum_{e_1} \frac{\mathcal{J}}{\epsilon_{f_1} - \epsilon_{e_1}} \langle f_1 | L_1 | e_1 \rangle \{S_1(S_1 S_2) - (S_1 S_2) S_1\} = \\ &= \frac{2i\lambda \mathcal{J}}{\epsilon_{f_1} - \epsilon_{f_2}} \langle f_1 | L_1 | e_1 \rangle (S_1 \times S_2). \end{aligned} \quad (\text{IX.7.8})$$

În final avem :

$$\mathcal{V}^A = 2i\lambda \left[\sum_{e_1} \frac{\mathcal{J}}{\epsilon_{f_1} - \epsilon_{e_1}} \langle f_1 | L_1 | e_1 \rangle - \sum_{e_2} \frac{\mathcal{J}'}{\epsilon_{f_2} - \epsilon_{e_2}} \langle f_2 | L_2 | e_2 \rangle \right] [S_1 \times S_2]$$

Rezultă deci că interacția de schimb antisimetrică apare numai dacă simetria cristalului este scăzută. Analiza prezentă justifică astfel modelul fenomenologic descris mai sus.

În afară de schimbul anizotrop discutat mai sus, pot exista și alte mecanisme responsabile pentru feromagnetismul slab, ca de exemplu *anizotropia locală disimetrică* (adică existența unor axe ușoare de magnetizare diferite pentru subrețele diferite), evidențiată de exemplu la difluoruri. Acestea cristalizează într-o structură de tip rutil, de grup spațial $D_{4h}^{14} - P4/mnm$. Structura cristalină și elementele de simetrie sînt prezentate în figura IX.11 și respectiv figura IX.12. Ionii magnetici aranjați în

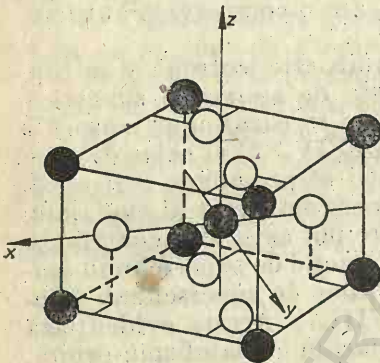


Fig. IX. 11. — Structura cristalină a rețelei de tip rutil în care cristalizează NiF_2 . Prin cercuri negre s-au notat ionii de nichel, iar prin cercuri albe cei de fluor.

colțurile celulei formează subrețeaua A iar cei în pozițiile aflate în interiorul celulei unitate tetragonale, subrețeaua B. Pentru interacția cu vecinii de ordinul unu, d are valorile :

Pozițiile ionilor	direcția lui d	mărimea
000 și $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}$	$[1\bar{1}0]$	$\pm d$
000 și $-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}$	$[1\bar{1}0]$	$\pm d$
000 și $-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}$	$[110]$	$\pm d$
000 și $\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}$	$[110]$	$\pm d$

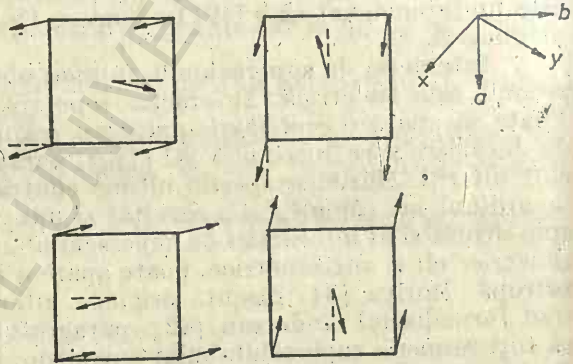


Fig. IX. 12. — Dispunerea momentelor magnetice în cazul sistemului NiF_2 .

Sub temperatura de tranziție, celula unitate magnetică este aceeași cu celula chimică. Interacția între spinii subrețelelor este invariantă la operațiile de simetrie și astfel nu apar cuplaje antisimetrice. Deci în acest caz interacția de spin antisimetrică nu poate justifica feromagnetismul slab al compusului NiF_2 .

Axele de ușoară magnetizare pentru cele două subrețele sînt direcțiile $[110]$ și respectiv $[\bar{1}\bar{1}0]$. Energia de anizotropie va tinde să orienteze magnetizările celor două subrețele după direcțiile de ușoară magnetizare. Interacția de schimb, tinde în același timp, să alinieze antiparalele momentele celor două subrețele. Configurația de echilibru este dată de o aranjare a magnetizărilor subrețelor ce diferă ușor de cea antiparalelă, ca urmare a efectului combinant al celor două contribuții.

IX.7.3. Comportarea magnetică a feromagneților slabi

Un feromagnet slab este în esență un antiferomagnet la care cele două subrețele orientate antiparalel, nu sînt perfect coliniare. Ca atare, ne așteptăm ca susceptivitatea magnetică la temperaturi ridicate să fie asemănătoare cu cea a unui feromagnet, deci să urmeze o relație de tip Curie-Weiss, avînd temperatura Curie asimptotică negativă. Vom discuta comportarea magnetică a feromagneților slabi, la $T > T_c$, considerînd atît cazul cînd aceasta se datorește cuplajului de schimb antisimetric și respectiv anizotropiei locale disimetrice. Pentru a simplifica analiza teoretică vom neglija contribuția independentă de temperatură a momentului orbital.

Pentru a analiza feromagnetismul slab datorat anizotropiei disimetrice, vom considera cele două poziții ale ionilor în celula unitate NiF_2 . Admitem că energia de anizotropie a unui ion, corespunzătoare celor două poziții, diferă în ordinul doi. Notăm prin $\mathbf{M}_A$ și $\mathbf{M}_B$ magnetizările celor două subrețele iar prin $[\alpha_A]$ și $[\alpha_B]$ tensorii polarizării magnetice. În aproximația cîmpului molecular avem:

$$\mathbf{M}_A = [\alpha_A] \mathbf{H}_A; \mathbf{M}_B = [\alpha_B] \mathbf{H}_B, \quad (\text{IX.7.9})$$

unde $[\alpha_A] = \frac{[C_A]}{T}$ iar $[\alpha_B] = \frac{[C_B]}{T}$. Cîmpurile efective $\mathbf{H}_A$ și $\mathbf{H}_B$ sînt date de:

$$\mathbf{H}_A = \mathbf{H} - N_{AB} \mathbf{M}_B; \mathbf{H}_B = \mathbf{H} - N_{AB} \mathbf{M}_A, \quad (\text{IX.7.10})$$

unde am neglijat interacțiile magnetice în interiorul subrețelor. Ținînd seama de simetria rețelei cristaline a NiF_2 , una din axe $[110]$ sau $[\bar{1}\bar{1}0]$ va fi o axă de ușoară magnetizare. Direcțiile $[110]$ și $[\bar{1}\bar{1}0]$ le presupunem dirijate după axe Ox și Oy . Axa z coincide cu direcția $[001]$. Ca urmare a anizotropiei magnetocristaline, tensorii de polarizare ai ionilor A și B sînt diferiți. Alegînd axe principale după direcțiile x, y, z definite mai sus avem: $\alpha_{Ax} = \alpha_{By} = \alpha_1$; $\alpha_{Ay} = \alpha_{Bx} = \alpha_2$; $\alpha_{Az} = \alpha_{Bz} = \alpha_3$. Ținînd seama de relația (IX.7.9) avem:

$$[\alpha_A] = \frac{[C_A]}{T} = \begin{bmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 \end{bmatrix}; \quad [\alpha_B] = \frac{[C_B]}{T} = \begin{bmatrix} \alpha_2 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_1 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 \end{bmatrix}. \quad (\text{IX.7.11})$$

Deoarece axele principale ale tensorilor susceptivității magnetice $[\chi_A]$ și $[\chi_B]$ sînt axele x, y, z , avem :

$$\chi_{Ax} = \chi_{By} = \chi_1; \chi_{Ay} = \chi_{Bx} = \chi_2; \chi_{Az} = \chi_{Bz} = \chi_3. \quad (\text{IX.7.12})$$

Astfel :

$$[\chi_A] = \begin{bmatrix} \chi_1 & 0 & 0 \\ 0 & \chi_2 & 0 \\ 0 & 0 & \chi_3 \end{bmatrix}; \quad [\chi_B] = \begin{bmatrix} \chi_2 & 0 & 0 \\ 0 & \chi_1 & 0 \\ 0 & 0 & \chi_3 \end{bmatrix}. \quad (\text{IX.7.13})$$

Ținînd seama că

$$[\chi_A] = \frac{\mathbf{M}_A}{\mathbf{H}} = \frac{[\alpha_A] \mathbf{H}_A}{\mathbf{H}}; \quad [\chi_B] = \frac{\mathbf{M}_B}{\mathbf{H}} = \frac{[\alpha_B] \mathbf{H}_B}{\mathbf{H}} \quad (\text{IX.7.14})$$

putem stabili o relație între $[\chi_i]$ și $[\alpha_i]$; $i = 1, 2, 3$.

$$\chi_1 = \alpha_1(1 - N_{AB} \chi_2); \chi_2 = \alpha_2(1 - N_{AB} \chi_1); \chi_3 = \alpha_3(1 - N_{AB} \chi_3). \quad (\text{IX.7.15})$$

Rezolvînd sistemele de ecuații (IX.7.15), obținem componentele tensorului susceptivității magnetice

$$\chi_1 = \frac{\alpha_1(1 - \alpha_2 N_{AB})}{1 - \alpha_1 \alpha_2 N_{AB}^2}; \quad \chi_2 = \frac{\alpha_2(1 - \alpha_1 N_{AB})}{1 - \alpha_1 \alpha_2 N_{AB}^2}; \quad \chi_3 = \frac{\alpha_3}{1 + \alpha_3 N_{AB}}. \quad (\text{IX.7.16})$$

Presupunînd cîmpul extern dirijat după axa z , avem

$$[\chi] = \begin{bmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel} \end{bmatrix} = [\chi_A] + [\chi_B] = \begin{bmatrix} \chi_1 + \chi_2 & 0 & 0 \\ 0 & \chi_1 + \chi_2 & 0 \\ 0 & 0 & \chi_3 + \chi_3 \end{bmatrix}. \quad (\text{IX.7.17})$$

Prin identificare obținem :

$$\chi_{\perp} = \frac{\alpha_1 + \alpha_2 - 2\alpha_1 \alpha_2 N_{AB}}{1 - \alpha_1 \alpha_2 N_{AB}^2}; \quad \chi_{\parallel} = \frac{2\alpha_3}{1 + \alpha_3 N_{AB}}. \quad (\text{IX.7.18})$$

Ținînd seama de expresia lui $\chi_{\perp}$, temperatura Néel, T_N , poate fi determinată din condiția ca la T_N , $\chi_{\perp}^{-1} \rightarrow 0$ deci :

$$[\alpha_1(T_N) \alpha_2(T_N)]^{1/2} N_{AB} = 1. \quad (\text{IX.7.19})$$

Energia de anizotropie pentru cele două subrețele este dată de :

$$(A) \quad \epsilon_{aA} = D_1 M_{Az}^2 - E(M_{Ax}^2 - M_{Ay}^2), \quad (IX.7.20)$$

$$(B) \quad \epsilon_{aB} = D_1 M_{Bz}^2 - E(M_{Bx}^2 - M_{By}^2).$$

Plecind de la aceste relații se pot găsi expresiile lui $\alpha_1(T)$ și $\alpha_2(T)$ [34]

$$\alpha_1(T) = \frac{Ng_1^2 \mu_0 \mu_B^2}{3k_B T} \left[1 + \frac{D_1 + 3E}{6k_B T} - \frac{D_1^2 + 3E^2}{18(k_B T)^2} + \dots \right], \quad (IX.7.21)$$

$$\alpha_2(T) = \frac{Ng_2^2 \mu_0 \mu_B^2}{3k_B T} \left[1 + \frac{D_1 - 3E}{6k_B T} - \frac{D_1^2 + 3E^2}{18(k_B T)^2} + \dots \right].$$

Introducind relațiile (IX.7.21) în (IX.7.18), putem calcula dependența de temperatură a lui χ_1 .

$$\chi_1 = \frac{(g_1^2 + g_2^2) \mu_0 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B (T + \theta)} \left(1 + \frac{T_N - T_0}{T - T_N} \right), \quad (IX.7.22)$$

unde g_1 și g_2 sînt componentele tensorului g după direcțiile x și y , iar T_0 avînd dimensiunea unei temperaturi, este o funcție de N_{AB} , D_1 și E .

Valorile calculate ale susceptivității magnetice, în acest model, pentru NiF_2 , [35] arată o concordanță bună cu datele experimentale (fig. IX.9). Experiențele de *RMN* [43] la nucleul ^{19}F în NiF_2 au evidențiat pe de altă parte, componentele χ_1 și respectiv χ_2 ale susceptivității magnetice, ce apar ca urmare a diferențelor în configurațiile atomice locale ale celor două poziții pe care le ocupă atomii de fluor.

Pentru a analiza *feromagnetismul slab datorat cuplajului antisimetric* vom considera un model cu două subrețele. Ca urmare a simetriei trigonale a ionilor magnetici, polarizarea α (neglijînd interacția spin-spin) este aceeași pentru cele două tipuri de poziții. Tensorul α are simetrie uniaxială. Vom nota prin α_1 și $\alpha_{||}$ componentele tensorului, polarizare după direcțiile perpendiculară, respectiv paralelă la axa trigonală.

Energia de interacție ϵ_S , este

$$\epsilon_S = \mu_0 N_{AB} \mathbf{M}_A \mathbf{M}_B + \mu_0 \mathbf{D}(\mathbf{M}_A \times \mathbf{M}_B). \quad (IX.7.23)$$

Valorile cîmpurilor efective sînt date de :

$$\mathbf{H}_A = \mathbf{H} - N_{AB} \mathbf{M}_B - \mathbf{D} \times \mathbf{M}_B; \quad \mathbf{H}_B = \mathbf{H} - N_{AB} \mathbf{M}_A - \mathbf{D} \times \mathbf{M}_A. \quad (IX.7.24)$$

Avem :

$$\mathbf{M}_A = [\alpha] \mathbf{H}_A; \quad \mathbf{M}_B = [\alpha] \mathbf{H}_B, \quad (IX.7.25)$$

și respectiv :

$$\mathbf{M}_A = [\chi_A] \mathbf{H}; \quad \mathbf{M}_B = [\chi_B] \mathbf{H}. \quad (IX.7.26)$$

Prezența ultimului termen din relația (IX.7.23) implică atât componente simetrice, $\chi_{\perp}$ și $\chi_{||}$ cât și antisimetrice, χ_a , ale susceptibilităților magnetice $[\chi_A]$ și $[\chi_B]$:

$$[\chi_A] = \begin{bmatrix} \chi_{\perp} & \chi_a & 0 \\ -\chi_a & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{||} \end{bmatrix}; \quad [\chi_B] = \begin{bmatrix} \chi_{\perp} & -\chi_a & 0 \\ \chi_a & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{||} \end{bmatrix} \quad (\text{IX.7.27})$$

Prin identificarea coeficienților relațiilor (IX.7.25) și (IX.7.27) avem:

$$\chi_{\perp} = \alpha(1 - N_{AB} \chi_{\perp} - D\chi_a); \quad \chi_a = \alpha(N_{AB} \chi_a - D\chi_{\perp}); \quad \chi_{||} = \frac{\alpha}{1 + \alpha N_{AB}}, \quad (\text{IX.7.28})$$

unde $\alpha = \frac{C}{T}$ pentru $T > T_N$.

Din aceste relații se obțin:

$$\chi_a = \frac{\alpha^2 D}{1 - \alpha^2 (N_{AB}^2 + D^2)}; \quad \chi_{\perp} = \frac{\alpha(1 - \alpha N_{AB})}{1 - \alpha^2 (N_{AB}^2 + D^2)}; \quad \chi_{||} = \frac{\alpha}{1 + \alpha N_{AB}}. \quad (\text{IX.7.29})$$

Cele două subrețele contribuie în mod egal la susceptibilitatea perpendiculară. Componenta antisimetrică diverge la T_N , însă este mică la temperaturi destul de ridicate (D mic, $T > T_N$).

Relațiile (IX.7.29) pot fi scrise explicit funcție de temperatură. Pentru aceasta vom utiliza notațiile:

$$T'_0 = \frac{N_{AB} S(S+1)}{3k_B}; \quad T_a = \frac{-DS(S+1)}{3k_B}; \quad T_N = (T_0'^2 + T_a^2).$$

Avem:

$$\chi_{||} = \frac{Ng_1^2 \mu_0 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B (T + T'_0)}; \quad \chi_{\perp} = \frac{Ng_1^2 \mu_0 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B (T + T_N)} \left(1 + \frac{T_N - T'_0}{T - T_N} \right); \quad (\text{IX.7.30})$$

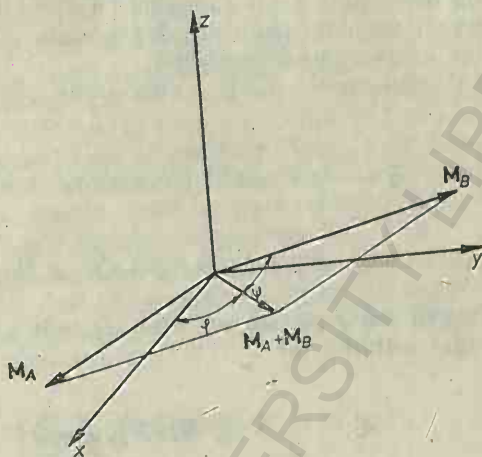
$$\chi_a = \frac{Ng_1^2 \mu_0 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B (T + T_N)} \frac{T_a}{T - T_N}.$$

Deoarece $D \ll N_{AB}$, $\chi_{\perp}$ va crește rapid în jurul temperaturii Néel. Dependența de temperatură a lui χ_a nu urmează o relație de tip Curie-Weiss. La temperaturi înalte descrește proporțional cu creșterea temperaturii. În jurul temperaturii T_N , χ_a crește rapid, însă mai puțin brusc ca $\chi_{\perp}$. Comportarea lui $\chi_{\perp}$ este similară cu cea descrisă de relația (IX.7.22). Comportarea prezisă teoretic de relațiile (IX.7.30) a fost observată în CrF_3 [44] și CoCO_3 [45]. Componenta χ_a nu a fost observată experimental.

Inversul susceptibilității paramagnetice în direcția magnetizării spontane ($\chi_{\perp}^{-1}$) scaderapid în vecinătatea lui T_N ($T > T_N$). În cazul feromagnetismului slab, determinat de anizotropia unui ion, contribuțiile la susceptibilitate ale celor două subrețele sînt diferite [39]. Dacă feromagnetismul

slab provine din interacția spin-spin antisimetrică, contribuțiile la susceptivitatea celor două subrețele de componentele antisimetrice, se compensează. Câmpul magnetic induce, în acest caz, o ordine antiferomagnetică perpendiculară la câmp [45], cum se vede din relațiile (IX.7.27).

Fig. IX. 13.— Schemă pentru calculul energiei magnetice.



Admitem că la $T = 0\text{K}$ toți spinii aceleiași subrețele sînt paraleli. Pentru a analiza magnetizarea spontană la $T = 0\text{K}$ în cazul anizotropiei disimetrice vom pleca de la modul de aranjare a spinilor, schematicizat în figura IX.13. Notînd cosinuşii directori ai magnetizării subrețelilor A și B prin $(\alpha'_A, \beta'_A, \gamma'_A)$ și respectiv $(\alpha'_B, \beta'_B, \gamma'_B)$, energia totală a sistemului este :

$$\begin{aligned} \epsilon = \epsilon_{\text{schlmb}} + \epsilon_{\text{an}} = & \frac{N}{2} \mu_0 M_0^2 (\alpha'_A \alpha'_B + \beta'_A \beta'_B + \gamma'_A \gamma'_B) N_{AB} + \\ & + \frac{N}{2} S^2 [D_1 (\gamma'^2_A + \gamma'^2_B) - E (\alpha'^2_A - \beta'^2_A - \alpha'^2_B + \beta'^2_B)]. \end{aligned} \quad (\text{IX.7.31})$$

Deoarece în NiF_2 , $D_1 > 0$, avem $\gamma'_A = \gamma'_B = 0$, deci spinii se află în planul xy . Am notat $M_0 = |\mathbf{M}_A| = |\mathbf{M}_B|$. În acord cu notațiile din figura IX.13, relația (IX.7.31) poate fi scrisă

$$\epsilon = \frac{1}{2} N \mu_0 M_0^2 (N_{AB} \cos 2\psi - 2E \sin 2\varphi \sin 2\psi). \quad (\text{IX.7.32})$$

Valorile φ și ψ corespunzătoare energiei minime sînt date de :

$$\varphi = \frac{2n+1}{4} \pi; \quad \text{tg } 2\psi = -\frac{2E}{N_{AB}} \sin 2\varphi. \quad (\text{IX.7.33})$$

Apar astfel patru configurații stabile, în care magnetizarea fiecăreia din subrețele este paralelă la direcția [100] (fig. IX.12). Ținînd seama de valorile ψ și φ corespunzătoare energiei minime se poate calcula magneti-

zarea sistemului. Aceasta poate fi estimată numeric la $\frac{M}{Ng \mu_B S} = 0,03$, fiind de același ordin de mărime cu cea determinată din experiențe de rezonanță magnetică nucleară [43] sau experiențe de torsiune.

Deoarece anizotropia magnetică depinde de temperatură, unghiul φ va varia cu aceasta. Ca atare dependența de temperatură a magnetizării diferă de cea a unui feromagnet.

În cazul unui cuplaj antisimetric, energia sistemului la $T = 0\text{K}$ este

$$\epsilon = \frac{1}{2} N \mu_0 M_0^2 [N_{AB}(\alpha'_A \alpha'_B + \beta'_A \beta'_B + \gamma'_A \gamma'_B) + D(\alpha'_A \beta'_B - \beta'_A \alpha'_B) + D_1(\gamma'^2_A + \gamma'^2_B)]. \quad (\text{IX.7.34})$$

Pentru un feromagnet slab $D > 0$, deci $\gamma'_A = \gamma'_B = 0$ în starea cu energia minimă iar

$$\epsilon = \frac{1}{2} N \mu_0 M_0^2 (N_{AB} \cos 2\psi + D \sin 2\psi). \quad (\text{IX.7.35})$$

Energia, în aproximația folosită, nu depinde de φ , adică în acest caz nu avem anizotropie în planul de bază. Starea cu energia cea mai scăzută corespunde la

$$\text{tg } 2\psi = -\frac{D}{N_{AB}}. \quad (\text{IX.7.36})$$

Magnetizarea netă este dată de:

$$M = M_0 \cos \psi \simeq M_0 \frac{D}{2N_{AB}}. \quad (\text{IX.7.37})$$

Deși mărimea lui D este greu de calculat, se poate estima ordinul de mărime al acesteia și anume $D/N_{AB} \simeq \Delta g/g$. Ordinul de mărime al lui $M/2M_0$ în cazul unor feromagneți slabi trigonali ca $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, MnCO_3 sau CoOO_3 este cuprins între $(1,4 \div 10) \cdot 10^{-3}$ în timp ce valoarea lui $\Delta g/g \simeq 1 \cdot 10^{-3}$. Concordanța între estimările teoretice și datele experimentale este rezonabilă

IX.8. Configurații elicoidale

Începînd din anul 1959, cînd s-a elaborat primul model sugerînd un aranjament elicoidal al spinilor, la MnO_2 [47], studiile privind acest tip de structură magnetică s-au dezvoltat rapid. Am văzut în paragraful IX.1 că o configurație elicoidală reprezintă cea mai generală formă de ordonare magnetică într-o rețea avînd un atom magnetic pe celula unitate (nu în mod necesar aceeași cu celula cristalină), ce poate fi obținută prin considerarea simetriei de translație a interacțiilor de schimb [3, 4].

Kaplan și colab. [48—53] au extins teoria la rețele complexe având mai mulți atomi pe celula unitate. Modelul permite stabilirea configurației de spin cele mai stabile, considerând toate configurațiile de spin posibile. Câmpurile de anizotropie și respectiv câmpul magnetic extern, joacă de asemenea un rol important în stabilirea configurației de spin cele mai stabile [54, 55]. Ordonări interesante ale momentelor magnetice au fost observate în metale ale pământurilor rare și în aliajele cromului și manganului. Comportarea magnetică a cromului se apropie mult de ordonarea antiferomagnetică obișnuită. În cazul metalelor pământuri rare momentele localizate $4f$ sînt cuplate prin intermediul electronilor de conducție (paragraful VII.9). Metalele pământuri rare în stare ordonată pot avea structuri de spin elicoidale, conice, sinusoidale și antifază. Un număr însemnat de compuși prezintă de asemenea structuri de spini elicoidale. Deoarece analiza problemei, din lipsă de spațiu, este limitată ca extindere, cititorul interesat poate consulta și alte lucrări de sinteză [28, 56].

Să analizăm cazul cînd rețeaua are mai mulți atomi magnetici pe celula unitate magnetică [57], deci să generalizăm modelul expus în paragraful IX.2. Vom nota prin $\mathbf{r}_{j\nu}$ poziția unui atom de tip ν în celula unitate n . Hamiltonianul de schimb este dat de

$$\mathcal{H} = \sum_{i,\mu} \sum_{j,\nu} \mathcal{J}(\mathbf{r}_{i\mu, j\nu}) S_{i\mu} S_{j\nu}, \quad (\text{IX.8.1})$$

unde $\mathbf{r}_{i\mu, j\nu} = \mathbf{r}_{i\mu} - \mathbf{r}_{j\nu}$.

Transformatele Fourier ale interacțiilor de schimb și ale spinilor sînt :

$$\mathcal{J}_{\mu\nu}(\mathbf{q}) = - \sum_i \mathcal{J}(\mathbf{r}_{i\mu, j\nu}) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{i\mu, j\nu}), \quad (\text{IX.8.2})$$

$$S_{q\mu} = N^{-1} \sum_{i,\mu} S_{i\mu} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{i\mu}).$$

Energia de schimb corespunzătoare hamiltonianului (IX.8.1) are forma :

$$E_S = \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \mathcal{J}_{\mu\nu}(\mathbf{q}) S_{q\mu} S_{-q\nu}. \quad (\text{IX.8.3})$$

Vom căuta valoarea minimă a energiei de schimb pentru $S_{i,j}^2 = S^2 = \text{constant}$.

Această condiție poate fi scrisă :

$$\sum_{\mathbf{q}} S_{q\nu} S_{-q\nu} = S^2 \quad (\nu = 1, 2, \dots, n), \quad (\text{a}) \quad (\text{IX.8.4})$$

$$\sum_{\mathbf{q}} S_{q\nu} S_{q'-q, \nu} = 0 \quad \text{pentru orice valoare } q' \neq 0. \quad (\text{b})$$

Introducînd parametrii β_{ν} [49], vom avea

$$\sum_{\nu} \sum_{\mathbf{q}} \beta_{\nu}^{-2} S_{q\nu} S_{-q\nu} = S^2 \sum_{\nu} \beta_{\nu}^{-2}. \quad (\text{IX.8.5})$$

Extremul lui ϵ_s , în cazul cînd relația (IX.8.5) este satisfăcută, poate fi obținut (folosind multiplicatorii Lagrange, λ) din

$$\sum_q \sum_{\mu} \sum_v \mathcal{J}_{\mu\nu}(q) S_{q\mu} S_{-qv} - \lambda \sum_q \sum_v \beta_v^{-2} S_{qv} S_{-qv} = \text{extremum. (IX.8.6)}$$

Din relația (IX.8.6) rezultă

$$\sum_{\mu} \mathcal{J}_{\mu\nu}(q) S_{q\mu} = \lambda \beta_v^{-2} S_{qv}. \quad (\text{IX.8.7})$$

Aceasta poate fi scrisă într-o formă simetrică

$$\sum_{\mu} \beta_{\mu} \beta_v \mathcal{J}_{\mu\nu}(q) \left(\frac{S_{q\mu}}{\beta_{\mu}} \right) = \lambda \left(\frac{S_{qv}}{\beta_v} \right). \quad (\text{IX.8.8})$$

Valoarea λ poate fi obținută din condiția ca determinantul

$$|\beta_{\mu} \beta_v \mathcal{J}_{\mu\nu}(q) - \lambda \delta_{\mu\nu}| = 0, \quad (\text{IX.8.9})$$

unde $\lambda = \lambda^{\alpha}(q)$, iar $\alpha = 0, 1, 2, \dots, n-1$. Am notat prin n numărul de atomi pe celula unitate. Aceste valori proprii și vectorii proprii corespunzători (în spațiul cu $3n$ dimensiuni) conțin parametrul β_v .

Să presupunem că cea mai mică valoare proprie se obține pentru $\alpha = 0$ și $q = \mathbf{Q}$, respectiv $\lambda^0(q)$ este minim. Astfel :

$$\nabla_q \lambda^0(q) = 0, \text{ pentru } q = \mathbf{Q}. \quad (\text{IX.8.10})$$

Vom alege parametrul β_v astfel ca vectorul propriu corespunzător, respectiv setul $\{S_{\mathbf{Q}v}^0\}$ satisfăcînd relația (IX.8.7) să îndeplinească și condițiile (IX.8.4). În acest caz avem :

$$S_{\mathbf{Q}v}^0 = \frac{1}{2} [x - iy] S_{\mu\nu} \quad \text{cu } |S_{\mu\nu}| = S. \quad (\text{IX.8.11})$$

Vectorii unitari ortogonali x și y sînt aceiași pentru orice v , deoarece raportul între $S_{\mathbf{Q}1}^0, S_{\mathbf{Q}2}^0 \dots S_{\mathbf{Q}n}^0$ este dat de valoarea proprie a relației (IX.8.7) și deci toți acești vectori sînt paraleli în spațiul complex. Configurația de spin reprezentată de către $S_{\mathbf{Q}v}^0$ dată de relația (IX.8.11), are semnificația unei ordonări elicoidale a spinului, în fiecare subrețea. În acest caz avem n parametri β_v și trei componente ale lui $\mathbf{Q}$ în timp ce din expresia (IX.8.10) rezultă 3 ecuații, și respectiv n ecuații $|S_{\mu\nu}| = S$ din relația (IX.8.11). Valorile β_v și $\mathbf{Q}$ pot fi astfel determinate pînă la un factor comun arbitrar, deoarece relația (IX.8.7) determină doar raportul valorilor $S_{u1}, S_{u2}, \dots, S_{un}$. Ca atare, una din valorile β_v se consideră egală cu unu.

Urmînd metoda descrisă mai sus, se poate arăta că energia configurației de spin astfel determinată, este mai mică comparativ cu a altor configurații de spin. Pentru aceasta vom lua orice set $\{S_{qv}^i\}$ unde $i = x, y, z$, satisfăcînd relațiile (IX.8.4), sau numai (IX.8.4a). Acest set poate fi expri-

mat ca o combinație liniară de vectori proprii. Plecând de la această combinație liniară putem calcula energia și arăta că aceasta este dată de o medie a valorilor proprii și deci este mai mare decât cea corespunzătoare lui $\lambda^0(\mathbf{Q})$. Pentru aceasta păstrăm constante valorile β_v , ce rezultă din relațiile (IX.8.10) și (IX.8.11). Presupunem că $\lambda^0(\mathbf{Q})$ este valoarea proprie cea mai mică (unică). Dacă apare însă și o altă valoare, de exemplu $\lambda^0(0)$, egală cu $\lambda^0(\mathbf{Q})$, ecuația (IX.8.7) fiind satisfăcută de $S_{01} = \pm S_{02} = \dots = \pm S_{0n}$ pentru $\mathbf{q} = 0$ cu aceleași valori β_v , vom avea o configurație de spin nedeterminată. Vorbim în acest caz de o *degenerare accidentală*.

În cazul cînd analiza nu conduce la rezultatul așteptat, folosind procedeul menționat mai sus, căutăm să obținem o soluție, utilizînd doi vectori de undă. Acești vectori de undă pot fi arbitrari, dar legați între ei prin relațiile (IX.8.4). Dacă alegem un vector de undă arbitrar și celălalt zero, atunci impunem relației (IX.8.10) ca $\lambda^0(\mathbf{Q}) = \lambda^0(0) < \lambda^x(\mathbf{q})$ pentru orice $\mathbf{q} \neq \pm \mathbf{Q}$, 0 și pentru orice x . Am notat prin $x = 0$ valoarea proprie cea mai scăzută. Componenta $\mathbf{Q}$ trebuie să fie dată de rel. (IX.8.11) și componenta $\mathbf{Q} = 0$ să aibă forma $S_{0v} = zS_{fv}$, unde $|S_{\mu v}|^2 + |S_{fv}|^2 = S^2$. În acest caz avem doi parametri arbitrari pentru $S_{\mu v}$ și S_{fv} , însă în plus o condiție $\lambda^0(\mathbf{Q}) = \lambda^0(0)$. Vom avea astfel posibilitatea de a determina $\mathbf{Q}$ și β_v , dînd una din acestea valoarea unu. În cazul cînd sintem siguri că $\lambda^0(\mathbf{Q})$ și $\lambda^0(0)$ sint cele mai mici valori proprii, obținem configurația de spin cu cea mai scăzută energie. Această configurație, pentru fiecare subrețea este o elice conică [50]. Axa conului este comună pentru toate subrețelele, în timp ce unghiul conului și faza de rotație poate să difere în subrețea. Spunem în acest caz că avem *degenerare forțată* [51].

În cazul cînd nu am obținut rezultate corespunzătoare folosind doi vectori, putem încerca cu mai mulți vectori. Insuficiența teoriei constă în faptul că nu sintem siguri că obținem o configurație de spin stabilă, forțînd degenerarea.

IX.9. Proprietățile magnetice ale metalelor pămînturi rare

Structurile magnetice ale metalelor pămînturi rare, au fost studiate prin difracție de neutroni. Aceste studii reliefează comportări interesante. Ne propunem să trecem în revistă unele aspecte privind mecanismul de ordonare magnetică în aceste metale [58—60].

Pămînturile rare pot fi clasificate în : (a) subgrupa conținînd metalele Ce, Pr, Nd, Sm, Eu ; (b) subgrupa doua a cuprinzînd Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb și Lu.

Structurile cristaline ale metalelor pămînturi rare (P), din prima subgrupă sint complexe, atomii P ocupînd mai multe poziții în rețea. Ceriul prezintă, funcție de temperatură și presiune, 5 forme alotropice, dificil de izolat. Energia nivelului $4f$ al acestuia, este apropiată de cea a nivelului Fermi. Poate să apară astfel un amestec între funcțiile de undă ale electronilor $4f$ și ale electronilor de conducție, printr-un mecanism ce implică stări legate virtual [61]. Praseodimul și neodimul cristalizează într-o rețea hexagonală compactă, dublă ($ABAC$). Atomii ocupă poziții a căror simetrie este hexagonală și respectiv cubică. În cazul Pr (ion ne-Kramers), analiza nivelelor de energie în cîmp cristalin [62] prevede absența ordonării magnetice ca urmare a separării mari în energie între nivelul funda-

mental și primul nivel excitat, comparativ cu interacția de schimb, comportare confirmată de studiile prin difracție de neutroni [63]. Sub acțiunea unui cîmp magnetic de $3,7 \cdot 10^6$ A/m (46 kOe), la 4,2 K, se induce un moment de $1,8 \mu_B$ pe atomii ce au o simetrie hexagonală și $0,9 \mu_B$ pe atomii ce au o simetrie cubică. În neodim, momentele paralele la planul de bază se aranjează antiferomagnetic la 19 K, pe pozițiile de simetrie hexagonale, și la 7,5 K pe cele corespunzînd simetriei cubice. Valoarea lor este modulată sinusoidal cu distanța față de planul de bază [64]. Anizotropia este mult mai mare în pozițiile hexagonale.

Samariul prezintă o structură cristalină ortorombică complexă, $2/3$ din atomi avînd o simetrie locală hexagonală, iar $1/3$ o simetrie cubică. Momentele atomilor ce ocupă poziții hexagonale, se aranjează în mod antiferomagnetic, la 106 K. La 14 K momentele atomilor ce ocupă poziții cubice se dispun antiparalele. Astfel celula magnetică este mărită de 4 ori după direcțiile a și c comparativ cu celula cristalină [65]. Temperaturile de ordonare magnetică ale momentelor atomilor celor două poziții nu sînt identice ca urmare a diferențelor în valorile anizotropiei magnetocristaline.

Europiul cristalizează într-o structură cfc. Ionii Eu^{2+} se află în starea S. Pentru $T < 89$ K europiul este ordonat magnetic. Tranziția la starea paramagnetică este de speța I-a. Structura magnetică a europiului este elicoidală [66] momentele sînt paralele între ele, în straturile de atomi perpendiculare la direcția [001], direcția momentului rotindu-se de la un strat la altul prin 50° .

Cu excepția yterbiului, care are o structură cristalină cfc, metalele pămînturi rare din subgrupa a doua cristalizează într-o rețea hexagonală. Proprietățile magnetice ale acestora sînt asemănătoare, ca urmare a faptului că interacțiunile de schimb sînt mari comparativ cu anizotropia indusă de către cîmpul cristalin.

Gadoliniul nu are moment orbital, ionul Gd^{3+} aflîndu-se în starea $^8S_{7/2}$. Sub temperatura $T_c = 293$ K prezintă o comportare feromagnetică. Cu toate că anizotropia Gd este mult mai mică decît cea observată în cazul altor metale pămînturi rare, rămîne superioară ca valoare aceleia a cobaltului hexagonal. Între 293 și 240 K momentele sînt paralele cu axa c (fig. IX. 14). Sub $T = 240$ K, ca urmare a schimbării de semn a constan-

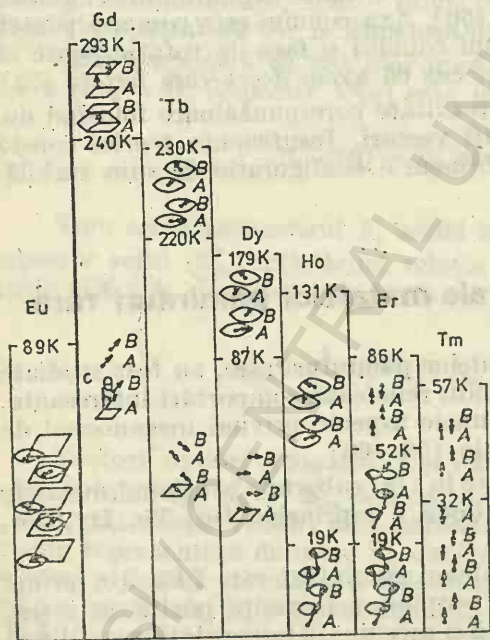


Fig. IX. 14. — Structurile magnetice ale unor metale pămînturi rare.

tei uniaxiale de anizotropie, momentele magnetice fac un unghi θ cu axa c. Unghiul θ depinde de temperatură, avînd valori cuprinse între 70° și 35° [67, 68]. Momentul magnetic determinat la 4,2 K este de $7,55 \mu_B$ superior cu $0,55 \mu_B$ valorii teoretice gS . Această contribuție suplimentară poate fi

atribuită polarizării electronilor de conducție. Moon și colab. [69] au studiat distribuția momentelor magnetice în gadoliniu folosind neutroni polarizați. Se evidențiază că polarizarea electronilor de conducție este de rază mare de acțiune și oscilantă, pozitivă pe pozițiile atomice și negativă între acestea.

Temperaturile Curie ale metalelor pământuri rare scad de la Gd la Tm (paragraful VII. 9). Sub temperatura Curie (fig. IX. 14) terbiul, disprosiul și holmiul prezintă o structură magnetică în elice. Er și Tm au o structură antiferomagnetică modulată. La scăderea temperaturii, structurile lor magnetice se modifică. Astfel Tb și Dy au o structură feromagnetică, în timp ce în cazul Ho și Er apare un aranjament conic al momentelor magnetice. În cazul Tm, la temperaturi joase, apare o structură magnetică antifază. Menționăm că în cazul Er există un aranjament antiferomagnetic, într-o zonă de temperaturi cuprinsă între 52 și 19 K. Componenta după axa c este modulată, în timp ce componenta în planul de bază descrie o elice.

Structurile periodice, în elice, sau modulate, sînt descrise prin vectori de propagare paraleli cu axa c , în general incommensurabili cu rețeaua. Modulul acestor vectori variază cu temperatura. De exemplu, în cazul Dy unghiul ce îl fac momentele în două straturi succesive este de $26,5^\circ$ la temperatura Curie, crescînd treptat pînă la $43,2^\circ$ la temperatura Néel.

Pentru a analiza stabilirea structurilor magnetice ale metalelor pământuri rare vom considera influența cîmpului cristalin cît și a interacțiilor de schimb. Ne vom opri la metalele pământuri rare din subgrupa a doua. Pentru simetria hexagonală, hamiltonianul cîmpului cristalin conform cu relația (IV.6.38) are forma [70, 71].

$$\mathcal{H}_c = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^6 O_6^6. \quad (\text{IX. 9.1})$$

Un calcul, în modelul sarcinilor punctuale, ținînd cont și de fenomenele de ecranare ale electronilor de conducție permite legarea parametrilor cîmpului cristalin B_n^m de raportul c/a . Pentru o aranjare compactă $c/a = 1,633$, termenul B_2^0 este nul. În cazul metalelor pământuri rare din subgrupa a doua c/a variază între 1,591 (Gd) și 1,571 (Er). Termenul B_2^0 , în acest caz, are o valoare finită. Parametrii B_2^0 , B_4^0 și B_6^0 care caracterizează anizotropia uniaxială, implică — așa cum se vede din tabelul IX. 4 — o orientare preferențială a momentelor față de axa c [59]. Pe de altă parte B_6^6 este asociată cu anizotropia în planul de bază, momentele putînd fi, fie paralele cu axa a , fie fac un unghi de 30° cu aceasta.

Să vedem cum se reflectă aceasta în structura magnetică a pământurilor rare. Termenul care dă cea mai mare contribuție este B_2^0 . Aceasta face ca în apropiere de temperatura de ordine, direcția momentelor magnetice pentru Tb, Dy și Ho să fie în planul de bază (perpendiculară la axa c) în timp ce pentru Er și Tm să fie paralelă la axa c . La temperaturi mai scăzute, termenii de ordin superior devin mai importanți, aceștia fiind responsabili pentru structurile magnetice conice observate în Ho și Er. Direcția momentelor la Tb și Dy este determinată de termenul B_6^6 , acestea impunînd ca momentele să fie situate în planul de bază.

Să discutăm legătura între interacțiile de schimb și structurile periodice observate în metalele pământuri rare. Această problemă a fost analizată de Elliot [70] și Kaplan [72], care evidențiază că dacă valoarea momentului este independentă de cîmpul efectiv acționînd asupra ionului,

TABELUL IX.4

Efectele cimpului cristalin asupra proprietăților magnetice ale unor metale pământuri rare

Meta- lul	B_2^0	B_4^0	B_6^0	B_6^8	$\theta(K)$		Direcția de ușoară mag- netizare la 4,2 K
					paralel la axa c	per- pendi- cular la axa c	
Gd	—	—	—	—	317	317	oblică față de axa c
Tb	perpendiculară la axa c	paralelă cu axa c	paralelă cu axa c	30° cu axa a	195	239	30° cu axa a
Dy	perpendiculară la axa c	oblică față de axa c	oblică față de axa c	paralelă cu axa a	121	169	paralelă cu axa a
Ho	perpendiculară la axa c	oblică față de axa c	paralelă cu axa c	30° cu axa a	73	88	paralelă cu axa c
Er	paralelă cu axa c	paralelă cu axa c	oblică față de axa c	paralelă cu axa a	61,7	32,5	paralelă cu axa c
Tm	paralelă cu axa c	paralelă cu axa c	paralelă cu axa c	30° cu axa a	41	-17	paralelă cu axa c

structura în care amplitudinea momentelor variază sinusoidal cu distanța posedă o entropie considerabilă. Astfel, aceste structuri nu pot exista decât în vecinătatea temperaturii Curie.

a) Teoria lui Elliot [70]

Într-o vecinătate cristalină de simetrie axială corespunzând la axa Oz (c), momentele magnetice pot forma un pseudo-model Ising. Să considerăm straturi atomice perpendiculare la Oz în care momentele sînt cuplate feromagnetic. Energia magnetică este

$$\epsilon = - \sum_n \sum_i 2 \mathcal{J}_i J_{zn} J_{z(n-1)}, \quad (\text{IX.9.2})$$

unde $\mathcal{J}_i$ caracterizează interacțiunile magnetice între planele vecine de ordinul i iar J_{zn} este momentul cinetic al ionului, după direcția Oz , în planul n .

Pentru analiza structurilor magnetice cu perioada incommensurabilă cu rețeaua cristalină este suficient a ține seama de interacțiunile între planele vecine în ordinul unu și doi [4]. În structurile modulate observate la Er și Tm, magnetizarea relativă a ionilor din planul n este

$$M_{zn}/M_n = J_{zn}/J_n = \sin n\Phi, \quad (\text{IX.9.3})$$

cu $\Phi = 2\pi qc$, unde c este distanța între plane și q inversul perioadei. Energia structurii modulate se scrie

$$\begin{aligned} \epsilon = & -2J_n^2 \left\{ \mathcal{J}_0 \sum_n \sin^2 n\Phi + 2\mathcal{J}_1 \sum_n \sin n\Phi \sin (n+1)\Phi + \right. \\ & \left. + 2\mathcal{J}_2 \sum_n \sin n\Phi \sin (n+2)\Phi \right\}, \end{aligned} \quad (\text{IX.9.4})$$

unde am limitat interacțiile la planele vecine în ordinul unu, $\mathcal{J}_1$ și doi, $\mathcal{J}_2$.
Putem scrie

$$\begin{aligned} \epsilon = & -2J_m^2 \left\{ \mathcal{J}_0 \sum_n \sin^2 n\Phi + \mathcal{J}_1 \sum_n [\cos\Phi - \cos(2n+1)\Phi] + \right. \\ & \left. + \mathcal{J}_2 \sum_n [\cos 2\Phi - \cos(2n+2)\Phi] \right\}, \end{aligned} \quad (\text{IX.9.5})$$

sumarea făcându-se asupra unui număr mare de plane n . Energia raportată la un atom magnetic devine

$$\epsilon_u = -\frac{1}{2} J_m^2 (\mathcal{J}_0 + 2\mathcal{J}_1 \cos \Phi + 2\mathcal{J}_2 \cos 2\Phi) = -\frac{1}{2} \mathcal{J} J_m^2. \quad (\text{IX.9.6})$$

Această energie este minimă pentru $\cos\Phi = -\mathcal{J}_1/4\mathcal{J}_2$, unghiul Φ definind periodicitatea modulării.

Înainte de a discuta stabilitatea configurației este necesar a studia energia liberă, pentru a ține cont de entropie care este totdeauna foarte importantă într-o structură modulată. Entropia raportată la un atom se calculează din relația $\mathcal{S} = k_B \ln \omega$, unde ω reprezintă numărul de complexoni. În cazul unei structuri modulate calculul dă pentru $p \leq 1$

$$\mathcal{S} = k_B [\ln 2(1+p^2) - 2p^2/(1+p^2)], \quad (\text{IX.9.7})$$

cu $2p(1+p^2) = M_m/M_0$.

Minimizarea energiei libere $\mathcal{F} = \epsilon - TS$ în raport cu magnetizarea relativă M_m/M_0 , conduce la relația

$$M_m = 2M_0 \left[\left(1 - \frac{k_B T}{2\mathcal{J}} \right) \frac{k_B T}{2\mathcal{J}} \right]^{1/2}. \quad (\text{IX.9.8})$$

Se poate defini temperatura de ordine a structurii prin $T_N = 2\mathcal{J}/k_B$

Magnetizarea ia valoarea maximă pentru $T_N/2$. Dacă temperatura atinge această valoare magnetizarea începe să ia un profil dreptunghiular. Scăderea energiei legată de magnetizare se efectuează atunci în contul entropiei. Începe astfel tranziția spre o structură antifază sau feromagnetică (singurele structuri stabile la 0 K).

b) Teoria lui Kaplan [72]

Folosind aproximația câmpului molecular, considerînd o anizotropie uniaxială, energia momentului magnetic M_i în câmpul H_i este

$$\epsilon_i = -\mu_0 M_i H_i - K_2 M_{iz}^2 - \frac{1}{4} K_4 M_{iz}^4, \quad (\text{IX.9.9})$$

cu

$$H_i = \sum_{j \neq i} N_{ij} \langle M \rangle_{j,T}.$$

Momentul magnetic mediu, la temperatura T , este calculat cu ajutorul statisticii Boltzman

$$\langle M_i^u \rangle = \frac{k_B T}{Z_i} \frac{\partial Z_i}{\partial H_i} \quad \text{unde } u = x, y, z. \quad (\text{IX.9.10})$$

Pentru temperaturi ridicate, sistemul poate fi liniarizat

$$\langle M_i^u \rangle_T = \frac{\mu_0 \langle M_z^2 \rangle_a}{k_B T} \sum_j N_{ij} \langle M_j^u \rangle_T, \quad (\text{IX.9.11})$$

$$\text{cu } \langle M_z^2 \rangle_a = \frac{M^2}{3} \left[1 + \frac{a}{k_B T} \right]; \quad \langle M_x^2 \rangle_a = \langle M_y^2 \rangle_a = \frac{M^2}{3} \left(1 - \frac{|a|}{k_B T} \right).$$

Am notat prin M momentul magnetic intrinsec, iar a , o mărime ce caracterizează anizotropia. Componenta cea mai mare a momentului este dirijată după axa de ușoară magnetizare. Pentru a rezolva sistemul de ecuații (IX. 9.11) vom efectua transformările Fourier [4]. Notăm

$$\langle M_i^u \rangle_T = \mathcal{M}_u \cos(2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i). \quad (\text{IX.9.12})$$

În acest caz ecuația (IX. 9.11) devine

$$\mathcal{M}_u \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i) = \frac{\mu_0 \langle M_u^2 \rangle_a}{k_B T} \sum_j \mathcal{M}_u N_{ij} \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j). \quad (\text{IX.9.13})$$

În final se obține

$$k_B T M(\mathbf{q}) = \mu_0 \langle M_u^2 \rangle_a \mathcal{N}(\mathbf{q}) M(\mathbf{q}), \quad (\text{IX.9.14})$$

unde $\mathcal{N}(\mathbf{q})$ și $M(\mathbf{q})$ sînt transformatele Fourier ale interacțiilor de schimb și respectiv a momentului magnetic

$$\mathcal{N}(\mathbf{q}) = \sum_i N_{ii} \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i); \quad M(\mathbf{q}) = \mathcal{M}_u \sum_i \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i). \quad (\text{IX.9.15})$$

Ecuația (IX. 9.14) nu are soluții diferite de zero la temperaturi mai mari ca T_N valoare dată de: $k_B T_N = \mu_0 \langle M_u^2 \rangle_a \mathcal{N}(\mathbf{Q})$.

Deoarece $\langle M_z^2 \rangle_a > \langle M_x^2 \rangle_a$, temperatura de ordine T_N , este definită prin

$$T_N = T_{01} \left(1 + \frac{a}{k_B T_N} \right), \quad (\text{IX.9.16})$$

unde $T_{01} = (\mu_0 M^2 / 3 k_B) \mathcal{N}(\mathbf{Q})$ corespunde la temperatura de ordine în absența anizotropiei. Sub temperatura T_N componenta magnetizării după axa Oz variază sinusoidal, în timp ce componentele perpendiculare sînt

incă nule. Studiul structurilor modulate, considerînd și termenii neliniari ai sistemului de ecuații (IX. 9.11) pune în evidență o distorsiune de la forma sinusoidală, prin apariția armonicilor. Dezvoltînd în ordinul doi, se poate defini o temperatură critică T'_N corespunzătoare apariției unei structuri antifază, astfel că $T_{01} - T'_N \approx \frac{5}{4} (T_N - T_{01})$; structura modulată nu mai este stabilă pentru temperaturi joase.

Cele două teorii reliefează instabilitatea structurilor modulate la 0 K. Ambele modele se bazează pe aceeași ipoteză și anume că momentul magnetic al ionului, la 0 K, este dat de $g_J J (\mu_B)$ și deci independent de cîmpul ce acționează asupra ionului, în particular cîmpul de schimb. Discuția precedentă are un caracter fenomenologic.

Am evidențiat în paragraful VII. 9 că interacția de schimb $\mathcal{J}(\mathbf{r}_{ij})$ are un caracter oscilant. Transformata Fourier a acesteia, $\mathcal{J}(\mathbf{q})$, este o funcție de susceptivitate generalizată $\chi(\mathbf{q})$ a benzii de conducție, $\mathbf{q}$ fiind un vector de undă în spațiul reciproc. Plecînd de la structura de bandă a metalelor pămînturi rare [73] Evenson și Liu [74] au calculat funcția susceptivității. Se arată că pentru metalele Tb la Tm, funcția $\mathcal{J}(\mathbf{q})$ prezintă un maxim pentru o valoare $\mathbf{q} = \mathbf{Q}$ a vectorului de undă (fig. IX. 15). Aceasta corespunde la o structură magnetică stabilă al cărei vector de propagare este $\mathbf{Q}$. Pentru gadoliniu $\mathcal{J}(\mathbf{q})$ are un maxim pentru $\mathbf{q} = 0$, în acest caz fiind stabilă ordinea de tip feromagnetic.

Forma explicită a lui $\mathcal{J}(\mathbf{q})$ poate fi obținută prin experiențe de împrăștiere inelastică de neutroni pe monocristale, modurile unei de spin fiind excitate prin neutroni termici. Studiul aliajului Tb — 10% at Ho [75]

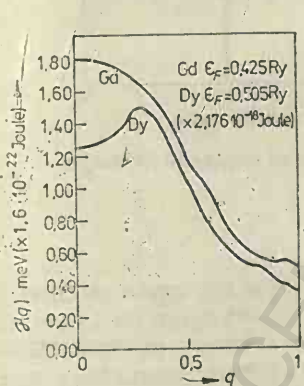


Fig. IX. 15. — Dependența de q a transformatei Fourier a integralei de schimb pentru Gd și Dy.

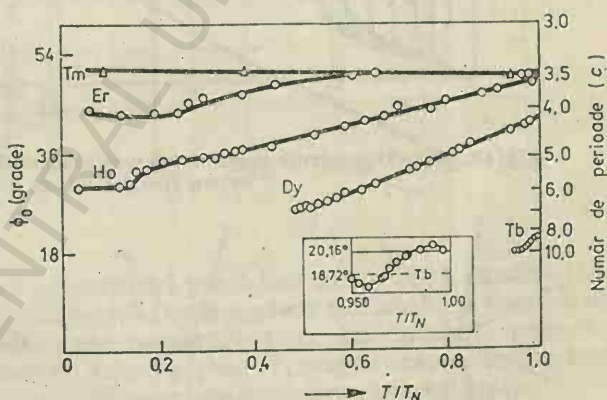


Fig. IX. 16. — Dependența de temperatură a unghiului ϕ_0 în cazul unor metale pămînturi rare.

evidențiază o structură elicoidală între 227 K și 195 K. În acest domeniu de temperatură $\mathcal{J}(\mathbf{q})$ este maxim pentru o valoare $\mathbf{q} \neq 0$, în timp ce în domeniul feromagnetic maximul lui $\mathcal{J}(\mathbf{q})$ se obține pentru $\mathbf{q} = 0$. În Dy metalic [76] funcția $\mathcal{J}(\mathbf{q})$ are un maxim pentru $\mathbf{q} \neq 0$ chiar în domeniul feromagnetic. În acest caz tranziția spre starea feromagnetică este indusă prin efecte magnetoelastice [77].

La Tb și Dy, între temperatura Néel, T_N , și temperatura Curie, se evidențiază o structură magnetică elicoidală (fig. IX. 14). De exemplu, pentru Tb această structură există între 230 K și 220 K în timp ce Dy are o structură elicoidală între 179 K și 87 K. În domeniul de temperatură corespunzător, unghiul între momentele atomilor în straturile hexagonale succesive, Φ_0 , variază cu temperatura [58] (fig. IX. 16). Pentru Dy, unghiul elicei descresște de la $\sim 43^\circ$ la T_N la $\sim 26^\circ$ la T_c . În cazul Tb, acest unghi este mai mic și în intervalul de temperatură 230 — 220 K variază

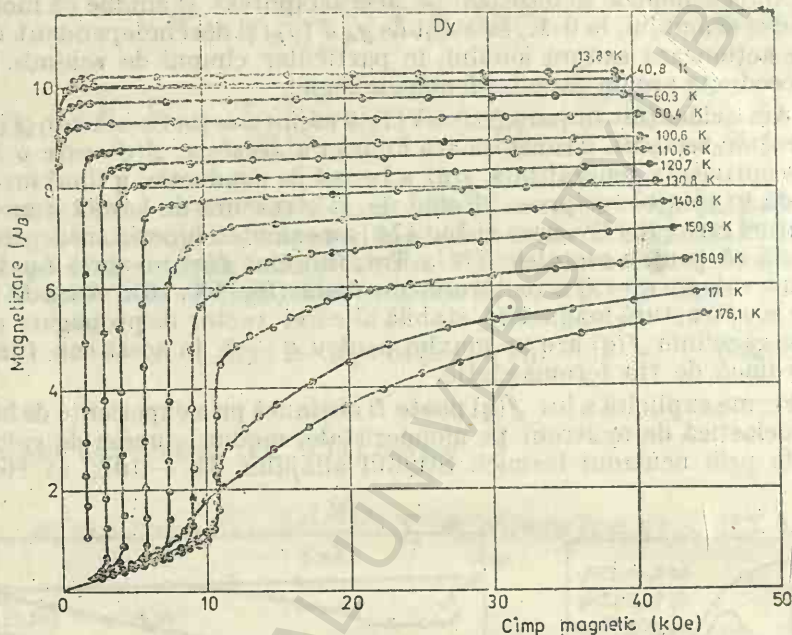


Fig. IX. 17. — Dependenta magnetizării unui monocristal de disporosiu de cîmpul extern (paralel u axa a).

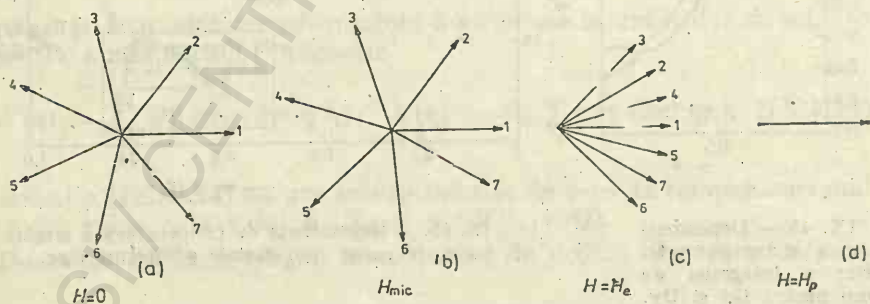


Fig. IX. 18. — Tranziții între structuri magnetice induse de cîmpul extern, în metale pămînturi rare.

de la $\sim 20^\circ$ la 17° . La descrescerea temperaturii, apare o tranziție de speța I-a de la structura elicoidală, la cea feromagnetică, rezultat al competiției între interacțiile de schimb ale rețelei he nedistorsionate, favorizînd aranjamentul elicoidal și magnetostricțiunea sau efectele anizotropiei

hexagonale favorizînd alinierea feromagnetică. Dependența de temperatură a acestor contribuții, la energia liberă a sistemului, diferă. Termenii implicînd magnetostricțiunea sau anizotropia planară sînt mai mari la temperaturi joase, dar scad mai rapid cu temperatura. Ca atare, în apropiere de punctul de tranziție ordine-dezordine vor domina efectele de schimb. O analiză în detaliu a competiției termenilor energetici menționați este rezumată de Elliot [55].

Procesele de magnetizare în metalele pămînturi rare sînt complexe și depind de tipul de structură magnetică caracteristic în cîmp extern nul. Prezentăm în figura IX. 17 dependența de cîmp a magnetizării unui mono-

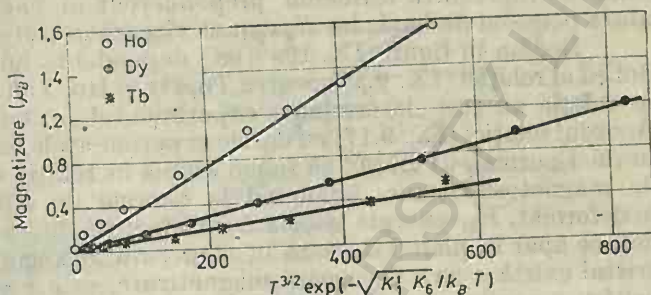
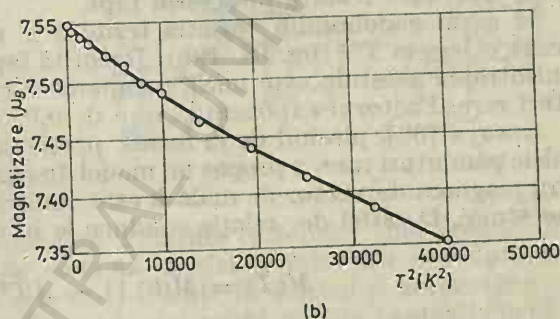


Fig. IX. 19. — Dependența de temperatură a magnetizării pentru : (a) — terbiu, disprosiu și holmiu ; (b) — gadoliniu.



cristal de disprosiu, cîmpul aplicat fiind paralel cu axa a [68]. Analiza izotermelor de magnetizare, evidențiază o comportare asemănătoare cu aceea observată în cazul materialelor metamagnetice. La început magnetizarea este mică, în apropiere de un cîmp prag H_c , magnetizarea crește mai rapid cu cîmpul, pentru ca apoi să se apropie de valoarea de saturație.

Comportarea observată reflectă un alt fenomen fizic, decît cel implicat la materialele metamagnetice [78]. Anizotropia magnetică nu mai intervine în mod direct în sensul de a fixa momentele după direcția de ușoară magnetizare pînă ce cîmpul extern are o valoare suficient de mare. Odată cu creșterea cîmpului extern apare o trecere bruscă de la o structură în elice deformată, la o structură în „evantai” (fig. IX. 18c) (apropiată de structura feromagnetică), pentru un cîmp extern H_c și apoi la o ordonare feromagnetică, la o valoare H_p a cîmpului (fig. IX. 18 d). Trăsăturile specifice acestor tranziții sînt analizate în lucrările [78—84, 56].

Pentru metalele pămînturi rare din subgrupa a două (Gd, Tb, Dy și Ho) experimental s-a arătat că variația cu temperatura a magnetizării spon-

tane $M(T)$ depinde liniar de T^2 [68]. Modelul undelor de spin prezice o variație termică a magnetizării, pentru un feromagnet izotrop, în $T^{3/2}$. Pentru a explica această diferență s-a luat în considerare energia de anizotropie magnetocristalină [85], importantă în cazul pământurilor rare. Aceasta conduce la o expresie în $T^{3/2}$ corectată cu un factor care depinde exponențial de inversul temperaturii

$$M(0) - M(T) = C_s T^{3/2} \exp \left(-\frac{\sqrt{K'_1 K_6}}{k_B T} \right). \quad (\text{IX. 9.17})$$

unde K'_1 reprezintă termenul preponderent al energiei de anizotropie în afara planului de bază, iar K_6 caracterizează anizotropia în planul de bază.

Redăm în figura IX. 19a [68] dependența lui $M(T)$ de termenul al doilea al relației (IX. 9.17) pentru Tb, Dy și Ho. Valorile K'_1 și K_6 introduse în relație au fost determinate experimental pentru fiecare temperatură. Acordul relației (IX. 9.17) cu datele experimentale este satisfăcător. Totuși, în mod normal, ar trebui să ținem seama în relația de mai sus de efectele de magnetostricțiune, adăugind la energia de anizotropie a cristalului nedeformat, K_6 , energia asociată cu efectele magnetostrictive în ordinul doi, ce apar în planul de bază în structura hexagonală. În cazul cînd în cristal există o axă de ușoară magnetizare, este necesară o energie finită pentru a excita o undă de spin de lungime mare de undă, consecință a existenței anizotropiei magnetocristaline. Factorul exponențial din relația (IX. 9.17) este rezultatul acestui fapt.

În cazul gadoliniului variația termică a magnetizării spontane nu urmează o lege în $T^{3/2}$ (fig. IX. 19b). Datorită faptului că Gd este în starea S , anizotropia acestuia este mică, comparativ cu a celorlalte metale pământuri rare. Factorul exponențial este de 0,995 la 4,2 K.

Kasuya [86], plecînd de la forma particulară a suprafeței Fermi la metalele pământuri rare, a propus un model în care relația de dispersie $\omega(\mathbf{k})$ pentru magnoni de vector de undă $\mathbf{k}$ este liniară în $\mathbf{k}$ (pentru valori mici ale acestuia). O astfel de relație conduce la o variație a lui $M(T)$ în T^2

$$M(T) = M(0) [1 - AT^2]. \quad (\text{IX. 9.18})$$

Studiile întreprinse relevă astfel, că dacă precizia datelor experimentale nu este suficientă pentru a decide care din cele două relații (IX. 9.17) și (IX. 9.18) descriu mai bine rezultatele, acesta este totuși suficientă pentru a afirma că variația termică a magnetizării nu urmează o lege în $T^{3/2}$.

IX.10. Materiale magnetice reprezentative

IX.10.1. Compuși avînd structura spinelică

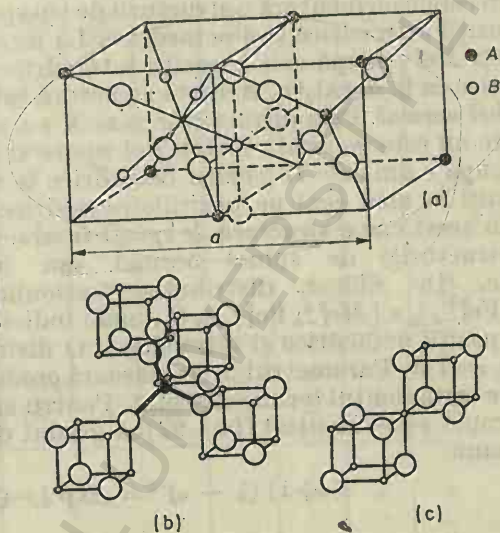
A. Ferite spinelice

Structura spinelică și-a luat numele de la mineralul Al_2MgO_4 . Formula generală a acestei structuri este PQ_2X_4 , unde X este unul din ionii O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} , iar P și Q sînt ioni metalici [87, 88]. În cele mai obișnuite ferite, P este unul din ionii divalenți Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} sau

Mg^{2+} , iar Q unul din ionii trivalenți Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} . Celula de bază a rețelei de simetrie cubică, conține 8 „moleculă” de tipul PQ_2X_4 . Ionii X^{2-} , mai mari, formează o rețea cfc (O_h^7). În interiorul acestei rețele există două tipuri de poziții interstițiale: (a) poziții tetraedrice ce au ca vecini 4 ioni X^{2-} ; (b) poziții octaedrice ce au ca vecini 6 ioni X^{2-} . Într-o asemenea celulă sînt 64 poziții tetraedrice și 32 octaedrice din care numai 8 (poziții A) și respectiv 16 (poziții B) sînt ocupate de ionii metalici.

Pentru a analiza structura spinelică, vom împărți celula în 8 cuburi de latură $a/2$. Anionii (ionii de oxigen), în fiecare optime sînt în număr de 4 și ocupă vîrfurile unor tetraedre (fig. IX. 20 a). Aceștia sînt așezați după

Fig. IX. 20. — Modul de dispunere a ionilor în structura cristalină de tip spinelic (a), (b) simetria locală a ionilor aflați în poziții tetraedrice, și respectiv (c) octaedrice



diagonalele mari ale cubului. Pozițiile cationilor sînt aceleași numai în optimile ce au o muche comună. Astfel în jumătate din optimi, ionii ce ocupă poziții tetraedrice sînt așezați în centru și respectiv în colțurile cubului. În celelalte optimi, nu mai apare poziția centrală, ionii ocupînd jumătate din colțurile optimii. Pozițiile octaedrice (poziția B) apar doar în al doilea tip de optime. Pentru o mai bună înțelegere prezentăm în figura IX. 20b și c, simetria locală a ionilor ce ocupă poziții tetraedrice și octaedrice. Simetria cristalină a unui ion ce ocupă poziții tetraedrice este cubică. Ionii aflați în poziții octaedrice sînt înconjuțați de ioni de oxigen ce au o simetrie cubică. Simetria ionilor metalici ce înconjoară o poziție octaedrică este însă mai scăzută decît cea cubică. Pentru acești ioni direcțiile $[111]$ sînt axe de simetrie. Distanțele între vecinii de ordinul unu de tip A și B sînt $r_{AB} = a\sqrt{11}/8 = 0,144 a$; $r_{BE} = a\sqrt{2}/4 = 0,353 a$; $r_{AA} = a\sqrt{3}/4 = 0,432 a$. Ionii ce ocupă poziția A sînt înconjuțați de 4 ioni de oxigen aflați la distanța $a\sqrt{3}/8 = 0,216 a$ și fiecare din ionii B de 6 asemenea ioni (ce formează un octaedru), aflați la distanța $a/4 = 0,25 a$.

Ionii de oxigen formează, doar într-o primă aproximație o structură cfc, prezența ionilor metalici conducînd însă la deformarea acestei structuri. Astfel, prin ocuparea pozițiilor tetraedrice de către ionii metalici, rețeaua este distorsionată cei 4 ioni de oxigen fiind deplasați după diago-

nala mare a cubului. Ionii de oxigen ocupă vîrfurile unor tetraedre, astfel că ionii de tip A păstrează simetria cubică. Distanța între ionii din poziția A și ionii vecini de oxigen este însă acum $a\sqrt{3}(1/8 + \delta)$. Rezultă deci o modificare de simetrie a vecinătății ionilor situați în poziții octaedrice. Octaedrul regulat se deformează astfel încît numai una din cele 4 axe de ordinul patru se conservă. Modificarea simetriei cubice, la o simetrie ternară (de ordinul 4) se reflectă în comportarea magnetică a ionilor ocupînd pozițiile B . Vecinătatea fiecăreia din subrețelele B_1 , B_2 , B_3 și B_4 este deformată după o axă de ordinul 4, astfel că se conservă simetria cubică a rețelei. Pot să intervină deformări ale rețelei și ca rezultat al efectului Jahn-Taller.

În celula elementară a structurii de tip spinel, ionii metalici (Me) ocupă 8 poziții tetraedrice și 6 octaedrice. La început s-a crezut că cei 8 ioni divalenți Me^{2+} ocupă cele 8 poziții tetraedrice și că 16 ioni Me^{3+} pozițiile octaedrice ca în $MgAl_2O_4$. Această structură este cunoscută sub denumirea de *spinel normal*. Prin difracție de raze X s-a arătat [89] că acest mod de aranjare nu este general valabil. Pot apare și situații în care 8 ioni divalenți ocupă 8 din cele 16 poziții octaedrice în timp ce ionii trivalenți sînt distribuiți în mod egal pe pozițiile octaedrice și tetraedrice. Spunem că avem în acest caz o *structură de spinel invers*.

Structurile de spinel normal sau invers reprezintă situații extreme. De obicei, distribuția cationilor se face după relația $[Me_x^{2+} Fe_{1-x}^{3+}]_0 \times [Me_{1-x}^{2+} Fe_x^{3+}]_T O_4$, unde indicii O și T reprezintă ionii ce ocupă poziții octaedrice și tetraedrice. O distribuție aleatoare implică o valoare $x=1/3$. Parametrul x , ce măsoară *gradul de inversie*, este determinat și de tratamentul termic efectuat. Pentru spinelii $MgFe_2O_4$ și $CuFe_2O_4$ răciți rapid s-a evidențiat [90–92] că gradul de inversie satisface ecuația Boltzmann

$$x(x+1)(1-x)^{-2} = \exp(-\epsilon/k_B T), \quad (IX.10.1)$$

unde $\epsilon = 0,22 \cdot 10^{-19}$ Joule (0,14 eV).

Menționăm și alți factori care influențează distribuția ionilor metalici pe pozițiile A și B , printre care :

a). *Raza ionică*. Ionii trivalenți, obișnuit sînt mai mici decît cei divalenți favorizînd astfel structura de spinel invers.

b). *Configurația electronică*. Unii ioni au preferințe pentru o anumită vecinătate. Astfel Ni^{2+} și Cr^{3+} preferă pozițiile octaedrice, datorită unei potriviri mai bune a distribuției de sarcină în cîmpul cristalin corespunzător [91–94].

c). *Energia electrostatică*. Această reprezintă energia cîștigată cînd ionii așezați la distanță infinită, sînt apropiați pentru a forma rețeaua de tip spinel. Într-un aranjament obișnuit ionii metalici cu sarcini pozitive mai mici sînt înconjurați de 4 ioni de oxigen în timp ce ionii metalici cu sarcini pozitive mai mari, prin 6 ioni de oxigen, situație ce conduce, din punct de vedere electrostatic, la un minim al energiei.

Prezentăm în tabelul IX. 5 distribuția ionilor metalici, parametrul x ce măsoară gradul de inversie și temperaturile Curie ale unor ferite spinelice.

Proprietățile magnetice ale feritelor spinelice au fost analizate în general, folosind aproximația cîmpului molecular. Se pleacă de la un model cu două subrețele magnetice (paragraful IX. 5), corespunzînd ionilor ce ocupă pozițiile A și respectiv B , a căror magnetizări sînt orientate anti-

TABELUL IX. 5
Proprietățile fizice ale unor ferite spinelice

Formula	Distribuția ionilor		Momentul magnetic al ionilor (μ_B)		Moment magnetic pe celula unitate (μ_B)		T_c (K)	α	Bibliografie
	poziții tetraedrice	poziții octaedrice	poziții tetraedrice	poziții octaedrice	teoretic	experimental			
$MnFe_2O_4$	$Fe_{0,2}^{3+} + Mn_{0,8}^{3+}$	$Mn_{0,2}^{2+} + Fe_{1,8}^{3+}$	5	5+5	5	4,6	300	0,385	[97]
Fe_3O_4	Fe^{3+}	$Fe^{2+} + Fe^{3+}$	5	4+5	4	4,1	585	0,379	[98]
$CoFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Co^{2+} + Fe^{3+}$	5	3+5	3	3,7	520		[99]
$NiFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Ni^{2+} + Fe^{3+}$	5	2+5	2	2,3	585		[40]
$CuFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Cu^{2+} + Fe^{3+}$	5	1+5	1	1,3	455	0,385	[87]
$MgFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Mg^{2+} + Fe^{3+}$	5	0+5	0	1,1	440	0,381	[100—101]
$Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$	Fe^{3+}	$Li_{0,5}^{+} + Fe_{1,5}^{3+}$	5	0+7,5	2,5	2,6	670	0,382	[102]

paralel. Redăm în figura IX. 21 dependența de temperatură a inversului susceptivității magnetice (χ^{-1}) și a magnetizării spontane pentru sistemele Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 și NiFe_2O_4 [95]. Folosind valorile coeficienților cîmpului molecular determinate prin măsurători paramagnetice s-a calculat variația

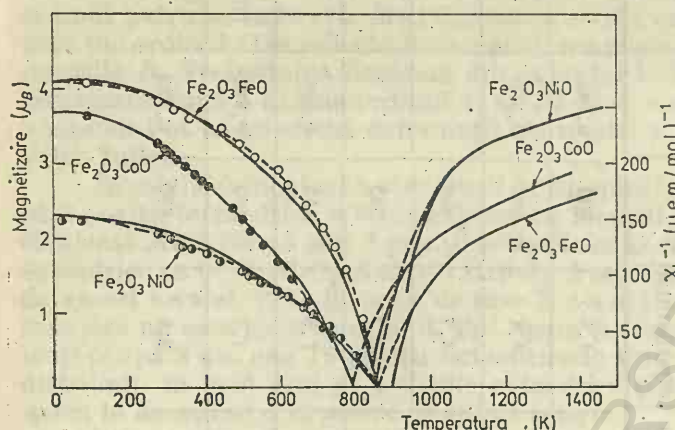


Fig. IX. 21. — Dependența de temperatură a magnetizării spontane și inversului susceptivității magnetice la unele ferite spinelice. Prin linie plină sînt reprezentate curbele teoretice calculate în aproximația cîmpului molecular.

cu temperatura a magnetizării spontane conform cu relația (IX. 5.3). Se evidențiază o concordanță bună cu datele experimentale, fapt ce atestă că modelul Néel (paragraful IX. 5) descrie rezonabil comportarea magnetică a acestor ferite. Diferențele observate între valorile χ calculate și cele determinate experimental în jurul valorilor T_c sînt atribuite fluctuațiilor cîmpului molecular.

Interacția de superschimb între doi cationi prin intermediul ionului O^{2-} , are o valoare maximă dacă aceștia sînt aranjați coliniar și nu sînt

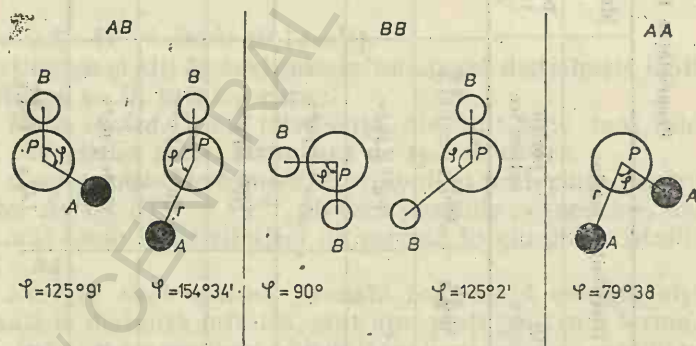


Fig. IX. 22. — Interacții de superschimb în ferite de tip spinelic.

situați la distanțe prea mari (paragraful VIII. 8.1). Gorter [96] a analizat din acest punct de vedere aranjamentul ionilor în spineli (fig. IX. 22). Interacția cea mai puternică este cea între subrețele, în timp ce cea mai mică interacție apare între ionii aflați în pozițiile A. Modelul postulat de Néel este confirmat, în general prin măsurători experimentale (tabelul IX. 5). Valoarea magnetizării la saturație dată în tabel reprezintă o medie a valorilor obținute de diferiți autori.

Smit și Wijn [87] evidențiază cel puțin trei cauze care pot justifica valorile experimentale ușor diferite ale magnetizărilor, comparativ cu

presupuneri teoretice: (a) distribuția ionilor diferă de cea presupusă în tabelul IX. 5; (b) momentul orbital nu e complet înghețat (în special în cazul compușilor cu cobalt); (c) o ușoară deviație față de o dispunere perfect paralelă a momentelor magnetice. Am văzut în paragrafele IX. 6 că structura de tip Néel nu poate exista decât în prezența unor interacții

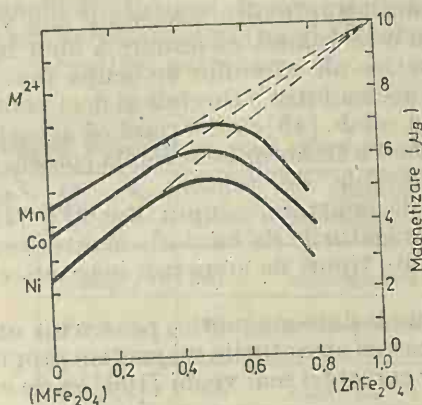


Fig. IX. 23. — Dependența de compoziție a magnetizării în ferite mixte de zinc.

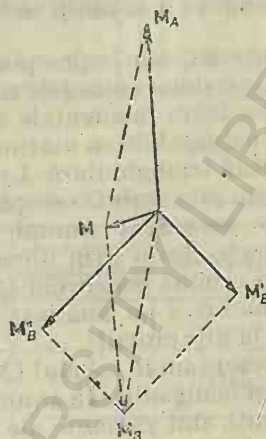


Fig. IX. 24. — Structura magnetică de tip „în stea”.

mici antiferomagnetice în subrețeaua B . În caz contrar structurile magnetice stabile sînt cele conice, triunghiulare sau piramidale.

Un exemplu clasic care evidențiază modul de ordonare a momentelor magnetice în subrețelele A și B este dat de feritele mixte de zinc. Distribuția ionilor în aceste ferite poate fi descrisă prin $Zn^{2+}_x Fe^{3+}_{1-x} [Me^{2+}_{1-x} Fe^{3+}_x] O_4$ unde $Me = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ sau Mg . Ionii de zinc, nemagnetici, ocupă poziții tetraedrice, deci magnetizarea acestei subrețele va fi mai mică comparativ cu cea corespunzătoare feritelor normale. Magnetizarea la saturație va crește pe măsura creșterii conținutului de zinc. Ne așteptăm ca momentul magnetic să varieze liniar cu concentrația, ajungînd la $M = 10\mu_B$ pentru $x = 0$. Experimental se constată o creștere liniară [96, 103, 104] numai pentru concentrații mici de zinc (fig. IX. 23). Pentru concentrații mari, apare o deviație de la comportarea așteptată. Justificarea acestei comportări poate fi dată, analizînd mărimea relativă a interacțiilor magnetice în sistem. Interacțiile cu momentele magnetice ale ionilor Fe^{3+} de pe pozițiile A nu mai pot alinia toate momentele ionilor B în mod antiparalel, deoarece la acestea se opune interacția de schimb negativă $\mathcal{J}_{BB}$, neafectată prin introducerea zincului. Astfel subrețeaua B se va diviza în subrețele magnetice, care probabil fac între ele un unghi $\alpha \neq 0$ sau 180° .

În cazul feritei normale cele două subrețele A și B se presupun, populate fiecare cu un singur tip de ion. În general însă, pe aceleași poziții sînt distribuiți în mod aleator mai multe tipuri de ioni, astfel că vecinătatea a doi atomi magnetici similari, aparținînd aceleiași subrețele, poate diferi. Apar astfel fluctuații ale câmpului molecular dependente de modul de distribuție al atomilor. Herpin [31], plecînd de la o distribuție statistică a momentelor, a arătat că aceste fluctuații tind să diminueze magnetizarea subrețelei la o temperatură dată. O altă consecință a acestui fapt este apariția de structuri magnetice în stea (fig. IX. 24). Caracteristica acestei

structuri este că magnetizarea rezultantă poate avea o direcție oarecare, în raport cu direcțiile medii ale momentelor magnetice atomice, aceasta fiind singura diferență de altfel, față de aranjamentul triunghiular al momentelor. Structura este stabilă numai la temperaturi joase.

B. Cromiți și manganți avînd structura de tip spinelic

Într-un număr de spineli normali (cromiți, manganți sau vanadiți) modelul cu două subrețele nu mai este valabil ca urmare a unor interacții puternice între momentele magnetice ale atomilor ce ocupă poziții octaedrice comparabile ca mărime cu acelea între subrețele și deci poate apare o structură triunghiulară. Lyons și colab. [49] evidențiază că această configurație nu este stabilă comparativ cu o structură elicoidală conică, în cazul cînd se consideră numai interacțiile de schimb $\mathcal{J}_{AB}$ și $\mathcal{J}_{BB'}$. Unul din primele studii prin difracție de neutroni, asupra MnCr_2O_4 [105] evidențiază o bună concordanță cu trăsăturile de bază ale acestui model. În anii următori, s-au analizat diferite tipuri de structuri magnetice necoli-niare și în alți cromiți.

Prezentăm în tabelul IX. 6 unele date magnetice pentru un număr de cromiți și manganți. În anumite cazuri structurile magnetice propuse pentru cromiți, sînt variante ale unor cercetări mai vechi [106] ca de exemplu

TABELUL IX. 6

Structurile magnetice ale unor cromiți și manganți

Compusul	T_N (K)	Structura magnetică	Momentul magnetic (μ_B)	Bibliografie
CoCr_2O_4	97 (31)	ferimagnetică spirală conică	—	[106, 108]
CuCr_2O_4	135	tip Yafet-Kittel	—	[109, 110]
FeCr_2O_4	82 (40)	feromagnetică spirală conică	—	[111, 112]
MgCr_2O_4	16	complexă	2,2	[113, 114]
MnCr_2O_4	43 (18)	ferimagnetită spirală conică	— 4,3 Mn 2,0 și 3,1 Cr	[105, 106, 115]
NiCr_2O_4	65	nerezolvată	.	[116]
ZrCr_2O_4	15	nerezolvată		[117]
CoMn_2O_4	100 (70)	ferimagnetică tip Yafet-Kittel		[118]
CrMn_2O_4	65 (45)	ferimagnetică tip Yafet-Kittel	4,1 Mn 1,7 Cr	[119]
FeMn_2O_4	393 (310)	ferimagnetică complexă		[120]
Mn_3O_4	43 (33)	tip Yafet-Kittel complexă	4,7 Mn_1 3,6 Mn_2	[121]
NiMn_2O_4	114	complexă		[122]

pentru MnCr_2O_4 și CoCr_2O_4 . Modul de preparare a probelor poate să explice unele deosebiri în rezultatele obținute de diferiți autori [107].

În spineli-calcogenide, în general, structura magnetică este mai simplă, interacția $\mathcal{J}_{BB}$ fiind pozitivă (tabel IX. 7a). Excepție compuşii ZnCr_2Se_4 și HgCr_2S_4 unde structura elicoidală este rezultatul unei interacții negative $\mathcal{J}_{BB}$ între vecinii în ordinul unu.

Spineli de tip oxizi, în care pozițiile B sînt ocupate de ioni nemagnetici, sînt antiferomagnetici (tabel IX. 7b) ca urmare a prezenței unor interacții $\mathcal{J}_{AA}$ negative, puternice.

TABELUL IX. 7

Structurile magnetice ale unor spineli de tip calcogenide și spineli de tip oxizi

Compusul	T_N (K)	Structura magnetică	Momentul magnetic (μ_B)	Bibliografie
a	CoCr_2S_4	240	ferimagnetică	[123]
	FeCr_2S_4	180	ferimagnetică	2,9 Cr 4,2 Fe [111]
	HgCr_2S_4	60	elicoidală	2,7 [124]
	MnCr_2S_4	75 (5)	ferimagnetică tip Yafet-Kittel	— 2,9 Cr 4,9 Mn [125]
	CuCr_2Se_4	—	feromagnetică	2,8 Cr [126]
	ZnCr_2Se_4	20	elicoidală	— [127]
	CuCr_2Te_4	—	feromagnetică	3,1 Cr [126]
b	CoAl_2O_4	4	antiferomagnetică	— [128]
	Co_3O_4	40	antiferomagnetică	3,3 [129]
	MnAl_2O_4	6	antiferomagnetică	3,6 [128]
	MnSe_2O_4	33	antiferomagnetică	3,6 [130]

X.10.2. Ferite hexagonale

A. Ferite cu structura de tip magnetoplumbit

Compuții $\text{AO} \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3 (\text{AB}_{12}\text{O}_{19})$ unde $A = \text{Ba}^{2+}$, Sr^{2+} , Ca^{2+} sau Pb^{2+} iar $B = \text{Fe}^{3+}$, Al^{3+} , Ga^{3+} sau Cr^{3+} , cristalizează într-o structură de tip magnetoplumbit [131]. Aceste sisteme sînt cunoscute și sub denumirea de *ferite de tip M*. Structura de tip M poate fi construită din „blocuri” de tip spinelic (S) între care sînt interpus blocuri hexagonale (R) conținînd ionii divalenți (fig. IX. 25 a). Tipurile cristaline R^* și S^* sînt obținute din celulele R și S prin rotații cu 180° în jurul axei c . Structura poate fi descrisă prin RSR^*S^* și astfel celula elementară conține un număr de ioni ce corespunde la compoziția 2 ($\text{AB}_{12}\text{O}_{19}$). Atomii B ocupă 5 poziții diferite [132, 133] ca și coordonare sau orientare a spinului (tabelul IX. 8). Importanța acestei neobișnuite aranjări a atomilor, asupra proprietăților

magnetice a fost discutată în literatură [86, 134]. Anizotropia magneto-cristalină uniaxială este ridicată, materialele magnetice din această clasă fiind utilizate ca magneți permanenți. Preferința ionilor pentru anumite poziții, în aceste sisteme, a fost analizată de Bertaut și colab. [132].

În figura IX. 25 a prezentăm coordinația ionilor $B^{3+}(Fe^{3+})$ în pozițiile $4f_{VI}$ și $4f_{IV}$ în timp ce în figura IX. 25 b pe cea a ionilor $B^{3+}(Fe^{3+})$ în pozițiile $2b$ [135]. Ionul $Fe^{3+}(2b)$ joacă un rol important în anizotropia magnetică a feritelor de tip M . Câmpul cristalin puternic în pozițiile $2b$ conduce la o contribuție semnificativă a interacției spin-orbită [136]. Astfel, anizo-

TABELUL IX. 8

Numărul de ioni, coordinația și orientarea spinilor ionilor de fier în structura de tip magnetoplumbit

Subrețeaua	Coordinația	Numărul de ioni	Spini
12 k	octaedrică	6	„sus” ↑
4 f_{IV}	tetraedrică	2	„jos” ↓
4 f_{VI}	octaedrică	2	„jos” ↓
2a	octaedrică	1	„sus” ↑
2b	trigonală	1	„sus” ↑

tropia magnetocristalină uniaxială a feritelor de tip M poate fi atribuită ionilor Fe^{3+} aflați în pozițiile trigonale $2b$. Momentul magnetic pe celula unitate $BaFe_{12}O_{19}$ reprezintă suma momentelor ionilor (6) ocupând poziții octaedrice și a ionilor aflați în straturile conținând bariu ($2a + 2b$) din care se scad contribuțiile magnetice a doi ioni ocupând poziții tetraedrice și respectiv octaedrice. Atribuind un moment magnetic de $5\mu_B$ tuturor ionilor magnetici, magnetizarea rezultantă este de $20\mu_B$ în acord rezonabil cu datele experimentale [137].

B. Oxizi hexagonali complecși

Studiile efectuate de Braun [138] au evidențiat existența și a altor tipuri de oxizi hexagonali a căror structură poate fi considerată ca formată din combinații ale unor „blocuri” de tip magnetoplumbit (M) și respectiv de tip spinelic (S). Aceste noi serii de compuși oxidici sînt cunoscute sub denumirea de W , Y și Z . Prezentăm în tabelul IX. 9 modul de aranjare a blocurilor pentru unele tipuri reprezentative de structuri cristaline hexagonale [93]. Blocurile T sînt denumite „antiferomagnetice”, deoarece numărul ionilor de fier cu spin ↑ este egal cu cel al ionilor cu spin ↓ (4). Ca atare momentul resultant este zero. Introducînd ioni metalici Me , poate fi obținută o mare varietate de ferite; acestea se notează prescurtat prin $Me_2Z(W, Y)$ de exemplu Co_2Z , $Ni_{1.5}Zn_{0.5}W$, Zn_2Y etc. Ca și în cazul spinelilor, ionii de zinc ocupă pozițiile tetraedrice și în consecință diminuează contribuția magnetică corespunzătoare acestor poziții, conducînd astfel la creșterea magnetizării la saturație a feritei.

Analizînd modul de aranjare a blocurilor se poate conchide că magnetizarea la saturație a compușilor W , M'' , este legată de magnetizarea feritei de bariu $BaFe_{12}O_{19}$ ($M_M = 20\mu_B$) și cea a compușilor spinelici $M_2S(M_S)$

prin relația $M_v' = M_M + 2M_S$. Rezultatele experimentale (tabelul IX.10) sînt în concordanță acceptabilă cu valorile calculate. Deviațiile observate sînt atribuite faptului că ionii Me pot ocupa poziții și în blocul de tip R , pe

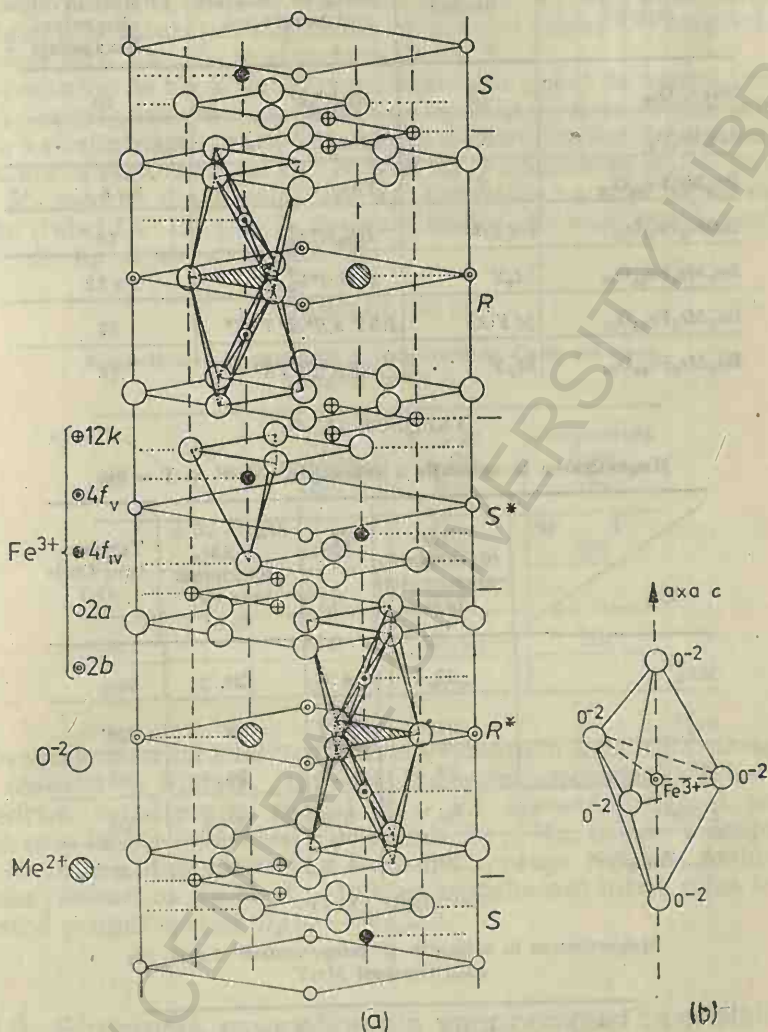


Fig. IX. 25. — Structură de tip magnetoplumbit și coordinația ionilor B^{3+} (Fe^{3+}) în pozițiile $4f_{IV}$ și $4f_{VI}$ (a) cît și coordinația ionilor Fe^{3+} în pozițiile $2b$ (b).

de o parte, iar pe de altă parte faptului că nu a fost atinsă valoarea de saturație a magnetizării ca urmare a anizotropiei ridicate.

Prezentăm în tabelul IX. 11 unele date privind magnetizarea la saturație a compuşilor Me_2Y comparativ cu valorile M_S ale feritelor corespunzătoare avînd structura de tip spinel [87]. Valorile măsurate sînt ceva mai mari decît cele obținute pentru structura de tip spinel, contrar la ceea ce

TABELUL IX. 9

Structurile unor ferite hexagonale

Compoziția chimică	Simbol	Modul de aranjare cristalografică	Numărul de straturi în celula elementară hexagonală
$BaFe_{12}O_{19}$	M	RSR^*S^*	10
$Me_2Fe_4O_8$	S	S	—
$Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$	Y	$(TS)_3$	3×6
$BaMe_2Fe_{16}O_{27}$	$(MS)W$	$RS_2R^*S_2^*$	14
$Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$	M_2S	$(RSR^*S_2^*)_3$	3×12
$Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$	$MY(Z)$	$RSTSR^*S^*T^*S^*$	22
$Ba_4Me_2Fe_{36}O_{60}$	M_2Y	$RSR^*S^*TS^*$	16

TABELUL IX. 10

Magnetizarea la saturație a compuşilor MeW la $T = 0K$

$I \quad W$ Me_2	M_W^t (determinat experimental) (μ_B)	M_S (μ_B)	$M_W^t = 20 +$ $+ 2M_S$ (determinat teoretic) (μ_B)	Tempera- tura Curie (K)
Mn^{2+}	27,4	4,6	29,2	688
Fe^{2+}	27,4	4,0	28	728
$NiFe^{2+}$	22,3	3,2	26,4	793
$ZnFe^{2+}$	30,7	5,8	31,6	703
$Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe^{2+}$	29,5	4,6	29,2	723

TABELUL IX. 11

Magnetizarea la saturație și temperaturile Curie ale unor compuşii Me_2Y

Me	Me_2Y M_Y (μ_B)	$2M_S$ (μ_B)	Temperatura Curie (K)
Mn	10,6	9,2	563
Co	9,8	7,4	613
Ni	6,3	4,6	663
Mg	6,9	2,2	553
Zn	18,4	(20)	403

se observă în cazul structurii de tip *W*. Pentru a explica datele din tabel se presupune că ionii divalenți Me^{2+} ocupă anumite poziții și în blocurile de tip *T*. Scăderea magnetizării rezultante în spinelii cu conținut ridicat de zinc este determinată de un aranjament triunghiular al momentelor ionilor ce ocupă poziții octaedrice. Valoarea determinată experimental pentru magnetizarea la saturație, sugerează că unghiul format de magnetizările subrețelilor este mai mic în structura de tip *Y*.

Structurile de tip *Z* pot fi considerate din punct de vedere cristalografic ca o suprapunere a unor blocuri de tip *M* și *Y*. Este deci de interes a compara valorile magnetizării la saturație ale structurilor *Z* cu suma celor determinate în structurile de tip *M* și de tip *Y*. Admitem $M_M = 20 \mu_B$ iar pentru M_Y valorile din tabelul IX. 11. Deviațiile ce apar de la valorile așteptate (tabel IX. 12) pot fi datorate ionilor *Me* care ocupă poziții în blocurile de tip *R* ale structurii *M*.

TABELUL IX. 12

Magnetizarea la saturație și temperaturile Curie ale unor compuși de tip *Z*

Me \ Me_2Z	M_Z experimental (μ_B)	$M_Z = 20 +$ $+ M_Y$ (μ_B)	Temperatura Curie (K)
Co	31,2	29,8	683
Ni	24,6	26,1	
Cu	27,2	27,1	713
Mg	24	26,9	

În afară de structurile menționate, evidențiem compuși ferimagnetici de tip *ilmenită* ca $NiMnO_3$ [139—141]. Aceștia cristalizează într-o rețea romboedrică, avînd grupul spațial $O_{3v}^2 - R\bar{3}$. Această structură poate fi descrisă prin lanțuri alternative de ioni de Ni și Mn, fiecare înconjurat de 6 ioni de oxigen dispuși într-un octaedru aproape regulat. Amintim de asemenea *fluoruri* ca $Na_5Fe_3F_{14}$ [142] ce cristalizează într-o rețea tetragonală avînd grupul spațial $D_4(6) - P4_22_1$.

IX. 10.3. Structurile magnetice ale unor compuși ce cristalizează într-o rețea de tip hematită sau ilmenită

O sinteză a structurilor magnetice ale acestor compuși este dată în tabelul IX. 13. Structurile cristaline schematizate sînt reprezentate în figura IX. 26 și figura IX. 10.

O comportare interesantă o prezintă [149] soluțiile solide $(Fe_2O_3)_x \cdot (Cr_2O_3)_{1-x}$. Plecînd de la Cr_2O_3 , adăugarea de Fe_2O_3 , conduce la un tip de ordonare elicoidală suprapusă peste anti-feromagnetismul de tip Cr_2O_3 . Corespunzînd la împărțirea în două subrețele magnetice (Cr_2O_3) aliniate antiparalel, componentă elicoidală are două moduri cu faze opuse de rotație

Structurile magnetice ale unor compuși de tip hematită și ilmenită

Compusul	T_N (K)	Structura magnetică	Momentul magnetic (μ_B)	Bibliografie
Cr_2O_3	318	antiferomagnetică	2,8	[41, 143]
Fe_2O_3	948	feromagnetism slab	~ 5	[40, 144]
V_2O_3	170	straturile (100) feromagnetice alternind ca direcție	1,2	[145, 146]
CoTiO_3	38	antiferomagnetică		[146]
FeTiO_3	68	antiferomagnetică	4	[147]
MnTiO_3	41	straturi (001) antiferomagnetic	4,6	[148]
NiTiO_3	—	antiferomagnetică	2,3	[148]

a elicei. Vectorul de propagare este paralel la axa c iar vectorii corespunzători componenteii elicoidale sînt perpendiculari la axa c . Astfel conurile pe care le descriu cele două subrețele sînt orientate în sens opus (fig. IX. 27). Perioada elicei scade cu concentrația x , mărimea componenteii elicoidale (comparativ cu cea a componenteii antiferomagnetice) crește cu x , iar temperatura Néel descrește cu x . Dacă $x \geq 0,2$ axele conurilor sînt perpendiculare la axa c și în același timp componenta antiferomagnetică axială prezintă ordinea de tip Fe_2O_3 (fig. IX. 27). Vectorul de propagare pentru

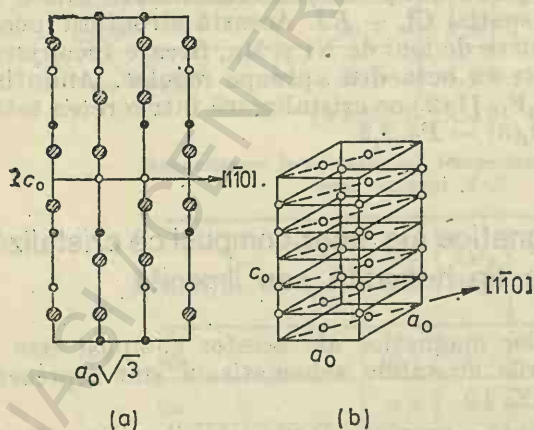
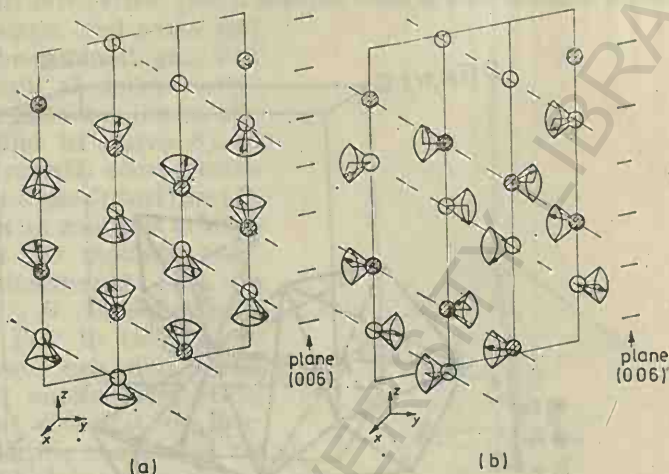


Fig. IX. 26. — Structurile magnetice ale compușilor de tip ilmenită : (a) — aranjarea schematică a ionilor în FeTiO_3 ; (b) — pozițiile cationilor în rețeaua cristalină a FeTiO_3 .

componenta elicoidală rămîne paralel la axa c , astfel că această componentă conduce la un aranjament de spin cicloidal. Dacă x crește pînă la 35 sau 40% mol, perioada rămîne aproape constantă, însă unghiurile conu-

lui descrește, pînă ce în final se anulează; în acest caz avem o ordine caracteristică feromagnetismului slab (Fe_2O_3). Studii teoretice au încercat să explice comportarea observată experimental [150, 151].

Fig. IX. 27. — Structurile magnetice ale soluțiilor solide $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{1-x}$



IX.10.4. Granați

Structura cristalină a granaților este mai complexă decât cea a spinelilor. O celulă unitate este formată din 8 molecule de tipul $X'_3Y'_2Z'_3O_{12}$. Structura acestora este de tip cubic ca și cea a spinelilor; rețeaua cristalină aparține grupului spațial O_h^{10} . Ioni X' , Y' și Z' se găsesc în poziții înconjurate de 8, 6 și respectiv 4 ioni de oxigen, poziții pe care le vom denumi dodecaedrice ($24c$), octaedrice ($16a$) și respectiv tetraedrice ($24d$). De obicei aceste poziții se notează $24c \{ \quad \}$; $16a [\quad]$; $24d (\quad)$ [152]. Formula generală se poate scrie $\{X'_2\} [Y'_2] (Z'_3) O_{12}$. Nici unul din poliedrele constituite din ioni de oxigen înconjurând un cation nu este regulat, dar toate aceste poziții pot fi considerate ca aproximativ avînd simetria cubică, octaedrică sau tetraedrică. Simetria punctuală pentru pozițiile $24c$ este $D_2(222)$, pentru $16a$ este $S_6(3)$, iar pentru $24d - S_4(4)$. Axele de simetrie ale pozițiilor $16a$ și $24d$ sînt paralele cu direcțiile $[111]$ și respectiv $[001]$. Axele de ordinul doi ale pozițiilor $24c$ sînt paralele la direcțiile $[001]$ și $[110]$ cît și la cele obținute prin permutațiile indicilor plecînd de la acestea.

În structura de tip granat sînt posibile numeroase combinații ale ionilor X' , Y' și Z' , singurii factori ce impun o limitare a acestor combinații par a fi raza ionică și compensarea sarcinilor în structura corespunzătoare celei unitate. În cazul granaților naturali, X' reprezintă un ion divalent, Ca^{2+} , Mn^{2+} sau Fe^{2+} , Y' un ion trivalent ca Fe^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+} sau Cr^{3+} și Z' un ion tetravalent ca Si^{4+} [153]. Yoder și Keith [154] au înlocuit ioni bivalenți și tetravalenți prin doi ioni trivalenți, realizînd sinteza compusului $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$. Bertaut și Forrat [155] și Geller și Gilleo [156] au preparat compusul $\text{Y}_3\text{Fe}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ (granatul de ytriu) ce a constituit punctul de plecare în obținerea granaților pămînturi rare ($P = \text{Sm la Lu}$). Gilleo și Geller

[157] au analizat pozițiile ionilor, în rețeaua de tip granat cât și distanțele interatomice. În figura IX. 28, prezentăm structura cristalină a granatului de ytriu. Fiecare ion de oxigen este înconjurat de un ion aflat în poziția d , un ion în poziția a și doi ioni în poziția c . O sinteză a datelor cristaline pentru alte tipuri de granați este dată de Geller [158].

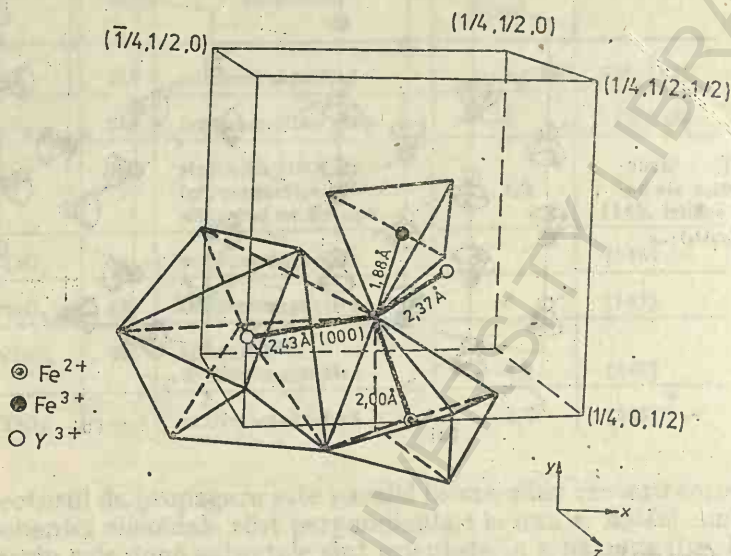


Fig. IX. 28. — Structura cristalină a granatului de ytriu.

Este interesant a compara structurile cristaline ale spinelilor și granaților :

a). În ferite de tip spinel, cationii au două valențe diferite și ca atare poate avea loc o tranziție electronică între ionii situați în cele două poziții. Aceasta face dificilă identificarea poziției proprii a ionului. În granați, cationii ocupă un singur tip de poziții fapt ce explică de altfel și rezistivitatea electrică foarte mare a acestora.

b). Câmpul cristalin în ferite de tip spinel conduce la o distorsiune a rețelei cristaline [159]. În cazul granaților nu apare o asemenea distorsiune.

c). În spineli nu toate pozițiile interstițiale sînt ocupate de cationi, deci apar lacune, ceea ce conduce la o distribuție aleatoare a cationilor în pozițiile cristalografice.

d). În structurile de tip spinel, în anumite cazuri, ionii divalenți pot să ocupe atît poziții octaedrice cît și tetraedrice funcție de tratamentul termic efectuat. În granați, fiecare ion are poziția sa bine definită.

Modelul câmpului molecular al lui Néel poate explica în mod satisfăcător proprietățile magnetice ale granaților. Mărimea interacțiilor de schimb între două subrețele depinde de unghiul între ionii magnetici. Interacția este maximă dacă ionii fac un unghi de 180° și minimă pentru unghiuri apropiate de 90° . În granatul de ytriu și fier, se evidențiază o interacție puternică între subrețelele A și D , unghiul $\text{Fe}^{3+}(a) - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}(d)$ fiind $\theta = 126,6^\circ$. Interacția între ionii X^{3+} a subrețelei C și ionii Fe^{3+} a subrețelei A este mică deoarece unghiul $X^{3+}(c) - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}(a)$ are o va-

loare apropiată de 100° . Interacția dominantă $A-D$ comună la toți granații determină o temperatură Curie ce are aproape aceeași valoare pentru întreaga serie de compuși izomorfi.

Pentru a analiza valorile la saturatie ale momentelor magnetice în granați cu pământuri-rare (ytriu) pot fi distinse mai multe situații. Primul caz îl constituie situația când avem ioni nemagnetici în subrețeaua C (granatul de fier și ytriu). Cazul al doilea corespunde granaților de gadoliniu (cu un element pământ rar aflat în starea S). În final vom trece în revistă comportarea magnetică a granaților pământuri-rare (P) în care ionii P^{3+} au un moment orbital.

Ionul Y^{3+} nu are moment magnetic. Interacția dominantă este cea între subrețelele A și D . În subrețeaua A , există doi ioni Fe^{3+} în timp ce în rețeaua D , trei asemenea ioni. Interacția $A-D$ fiind antiferomagnetică, momentul resultant este dat de diferența între contribuțiile magnetice ale ionilor $3Fe^{3+}(d)$ și $2Fe^{3+}(a)$ și deci corespunde la $5\mu_B$. Modelul este confirmat prin măsurători magnetice [160, 161] cât și prin difracție de neutroni [162].

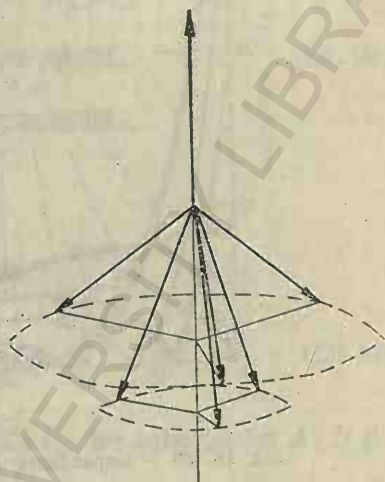


Fig. IX. 29. — Structura magnetică de tip umbrelă.

Cea mai mare parte a elementelor pământuri rare au un moment magnetic, aceasta constituind a treia subrețea magnetică. Studiul prin difracție de neutroni a granatului de holmiu [163] evidențiază că momentele magnetice ale atomilor de holmiu nu sînt paralele. Această dispunere poate să apară în cazul când anizotropia magnetică este de același ordin de mărime cu interacția de schimb N_{Fe-P} și este întilnită și în alți granați ai pământurilor rare unde ionii P^{3+} au un moment orbital. Herpin [32] propune o structură în „umbrelă” (fig. IX.29) pentru granații cu ioni de pământuri rare în stare diferită de S , deci avînd anizotropie magneto-cristalină ridicată. Modelul poate justifica datele obținute prin difracție de neutroni [162].

Vom examina cazul mai simplu al granatului de gadoliniu unde ionul Gd^{3+} este în starea $^8S_{7/2}$. Interacția cea mai puternică este cea între ionii $Fe^{3+}(a)-O^{2-}-Fe^{3+}(d)$ interacție ce aliniază antiparalele subrețelele A și D . Interacția următoare ca mărime corespunde la $Fe^{3+}(d)-O^{2-}-Gd^{3+}(c)$ aliniind subrețeaua C antiparalel la D . Distanțele între ioni în acest caz sînt destul de mari și ca atare interacția $C-D$ este destul de mică. Interacția $Gd^{3+}(c)-O^{2-}-Gd^{3+}(c)$ este de asemenea mică, unghiul pe care îl fac ionii fiind de $104,7^\circ$. Alinierea ionilor Gd^{2+} în subrețeaua C este puternic perturbată de energia termică chiar la temperaturi joase, în timp ce subrețelele A și D sînt aproape complet ordonate la aceste temperaturi (valori mari N_{ij}). Astfel magnetizarea subrețelei gadoliniului (ca de altfel și a celorlalte metale pământuri rare magnetice) va scădea mai rapid decît cea corespunzătoare ionilor de fier apărînd puncte de compensare pentru care $M_C(T_1) = M_A(T_1) + M_D(T_1)$. În figurile IX.30—31 prezentăm depen-

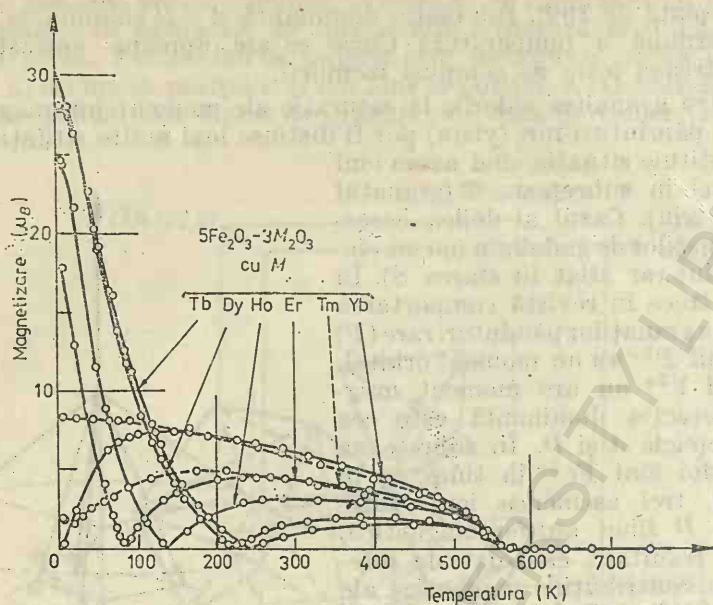


Fig. IX. 30. — Dependența de temperatură a magnetizării pentru unii granați ai pământurilor rare.

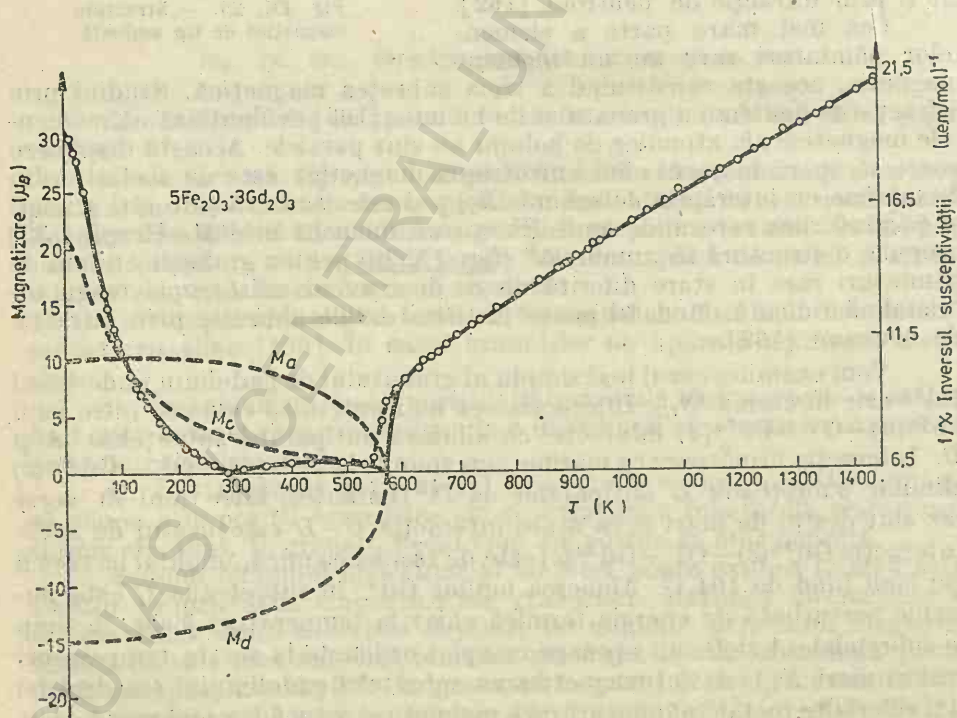


Fig. IX. 31. — Dependența de temperatură a magnetizării și a inversului susceptibilității magnetice pentru granatul de gadoliniu. Curbe calculate și puncte experimentale.

dența de temperatură a magnetizării spontane pentru granații pământurilor rare [164, 165].

Să urmărim comportarea paramagnetică a granațiilor pământurilor rare. Pentru aceasta vom considera un model Néel cu 3 subrețele magnetice. Cîmpurile efective acționînd asupra subrețelor A , B și C vor fi

$$\begin{aligned} H_A &= N_{AA}M_A + N_{AD}M_D + N_{AC}M_C, \\ H_D &= N_{DA}M_A + N_{DD}M_D + N_{DC}M_C, \\ H_C &= N_{CA}M_A + N_{DC}M_D + N_{CC}M_C, \end{aligned} \quad (\text{IX.10.2})$$

unde $N_{ij} = N_{ji}$ iar $N_{ii} < 0$.

În regiunea paramagnetică avem

$$\begin{aligned} M_A &= \frac{C_A}{T} (H + H_A); & M_D &= \frac{C_D}{T} (H + H_D); \\ M_C &= \frac{C_C}{T} (H + H_C), \end{aligned} \quad (\text{IX.10.3})$$

unde C_A , C_D și C_C sînt constantele Curie ale ionilor subrețelor A , D și C . Inversul susceptivității magnetice este

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T^3 + aT^2 + bT + c}{a'T^2 + b'T + c'}, \quad (\text{IX.10.4})$$

unde $a' = C_A + C_D + C_C$ este constanta Curie a substanței; parametrii a , b , c , b' și c' sînt funcții ale coeficienților cîmpului molecular. Relația (IX.10.4) se mai poate scrie

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma T + m}{T^2 - \theta T + l}, \quad (\text{IX.10.5})$$

unde am notat $C = a'$; $\frac{1}{\chi_0} = \frac{aa' - b'}{a'^2}$;

$$\sigma = -\frac{b}{a'} + \frac{c'}{a'^2} + b' \frac{aa' - b'}{a'^3}; \quad \theta = -\frac{b'}{a'};$$

$$m = c' \frac{aa' - b'}{a'^3} - \frac{c}{a'}; \quad l = \frac{c'}{a}.$$

Dacă se ține seama de variația cu temperatura a coeficienților cîmpului molecular [166] $N_{ij} = N_{ij}(0)(1 + \gamma T)$ (vezi paragraful VII.4.2), relația (IX.10.4) ia forma

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T^3(1 + a\gamma) + T^2(a + 2b\gamma) + T(b + 3c\gamma) + c}{T^2(a' + b'\gamma) + T(b' + 2c'\gamma) + c'}, \quad (\text{IX.10.6})$$

iar $1/C = 1/C' - (1/\chi_0') \gamma$, unde noile valori C' , $1/\chi_0'$, m' , $0'$ și l' sînt funcții de a , b , c , a' , b' , c' și γ .

Aléonard [165] a determinat valorile coeficienților cîmpului molecular în granații pămînturilor rare. Pentru aceasta a considerat cîteva ipoteze simplificatoare :

a). Coeficienții cîmpului molecular N_{AA} , N_{DD} și N_{AD} , caracterizînd interacțiunile între ionii de fier în granați de ytriu și lutețiu, sînt aceiași pentru toți granații pămînturilor rare

$$N_{AA} = -24,5; N_{DD} = -14 \text{ și } N_{AD} = -48,4; \gamma = -1,35 \cdot 10^{-4}.$$

b). Coeficienții N_{CC} caracterizînd interacțiunile între ionii pămînturilor rare sînt mici și ca atare neglijabili. În aceste ipoteze se obțin valorile N_{CD} și N_{AC} date în tabelul IX.14.

TABELUL IX. 14

Valorile coeficienților cîmpului molecular în granații pămînturi rare

$$N_{AA} = -24,5; N_{DD} = -14; N_{AD} = -48,4$$

	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
N_{CD}	-1,7	-2,3	-1,8	-1,2	-0,5	0,0	-4,4
N_{AC}	-0,6	-2,2	-1,6	-2,0	-0,3	0,0	-0,5

Dependența de temperatură a magnetizării calculată utilizînd coeficienții cîmpului molecular din tabelul XI.14 pentru granatul de gadolinu, este redată în figura IX.31. Se observă un acord bun cu datele experimentale. Pentru granații de ytriu și lutețiu, un model cu două subrețele pare adecvat. Curbele calculate descriu bine datele experimentale [164, 165].

IX.10.5. Compuși ferimagnetici ai pămînturilor rare (P) cu elemente de tranziție $3d(T)$

Deoarece razele atomilor T și P sînt diferite, în diagrama de stare a acestor sisteme, nu apar soluții solide. Atomii se aranjează astfel încît formează compuși intermetalici ce au o compoziție bine definită. Numărul compuşilor diferă, funcție de elementul T [167—178]. În diagrama de stare a sistemului Gd—Fe apar compușii $GdFe_2$, $GdFe_3$ și Gd_3Fe_{17} , în timp ce în diagrama de stare a sistemului Gd—Co apar compușii Gd_3Co , Gd_xCo ($x \approx 7/4$), Gd_4Co_3 , $GdCo_2$, $GdCo_3$, Gd_2Co_7 , $GdCo_5$ și Gd_2Co_{17} .

Cuplajele magnetice care apar între momentele metalelor de tranziție $3d$ ($T = Fe, Co$ sau Ni), care în esență prezintă numai contribuții de spin și spinii pămînturilor rare, sînt întotdeauna negative. Pentru elementele P ce aparțin la subgrupa I-a ($P = Pr$ la Sm), $J = L - S$ și $L < S$, cuplajul negativ al spinilor conducînd la o aliniere paralelă a momentelor magnetice. În cazul metalelor pămînturi rare grele (Gd la Tm), $L > S$ și astfel cuplajul negativ al spinilor conduce la o ordonare ferimagnetică a celor două subrețele. Prezentăm în figura IX.32. dependența de temperatură a magnetizării spontane pentru compuși din sistemul Gd—Co

[179]. Aceste curbe sînt caracteristice ordonării ferimagnetice. Compusul Gd_3Co este metamagnetic. În acord cu clasificarea lui Néel, notăm o dependență de temperatură a magnetizării de tip P pentru $\text{Gd}_2\text{Co}_{17}$, de tip M pentru GdCo_5 , de tip N pentru Gd_2Co_7 , iar pentru ceilalți compuși intermetalici cu un conținut mai ridicat în gadoliniu, magnetizarea spontană urmează o variație de tip Q . Pentru compuși ferimagnetici (în care cobaltul are un moment magnetic) inversul susceptibilității magnetice urmează o relație de tip Néel (fig. IX.33).

Vorbim în general de valori medii ale momentelor magnetice ale elementelor T , deoarece contribuțiile magnetice ale acestora în compuși cu structură cristalină mai complicată depinde de poziția cristalografică [180]. Ca urmare a simetriei ridicate a rețelei, compuși de tip PT_2 , ce cristalizează într-o rețea cubică de tip MgCu_2 , sînt o excepție; atît atomii P cît și T ocupă cîte o poziție cristalografică în rețea.

Prezentăm în figura IX.34, dependența de temperatură a magnetizării și inversul susceptibilității magnetice pentru unii compuși PFe_2 , care prezintă o ordine ferimagnetică [181]. Se ob-

servă curbe de variație a magnetizării și susceptibilității magnetice tipice acestui mod de ordonare a momentelor. Modelul cîmpului molecular particularizat la aceste sisteme metalice [182] evidențiază un acord bun cu datele experimentale.

Menționăm prezența unor tipuri de structuri magnetice extrem de complicate în unii compuși binari și ternari ai pămînturilor rare [167—169, 183].

Aliajele amorfe ale pămînturilor rare cu metalele de tranziție $3d$ sînt formate printr-o aranjare compactă aleatoare a celor două tipuri de atomi [184, 185]. Tao și colab. [186, 187] au studiat proprietățile magnetice ale straturilor subțiri ($\sim 2\mu$) $\text{Gd}_{1-x}\text{Co}_x$. În domeniul de concentrație, $0,36 < x < 0,95$. Ca în cazul sistemelor cristaline, aceștia par să fie ferimagneți coliniari, momentul magnetic al gadoliniului fiind antiparalel orientat la acela al cobaltului. O comportare asemănătoare s-a remarcat și în cazul aliajelor $\text{Gd}_x\text{Fe}_{1-x}$ [188, 189]. Un număr însemnat de alte

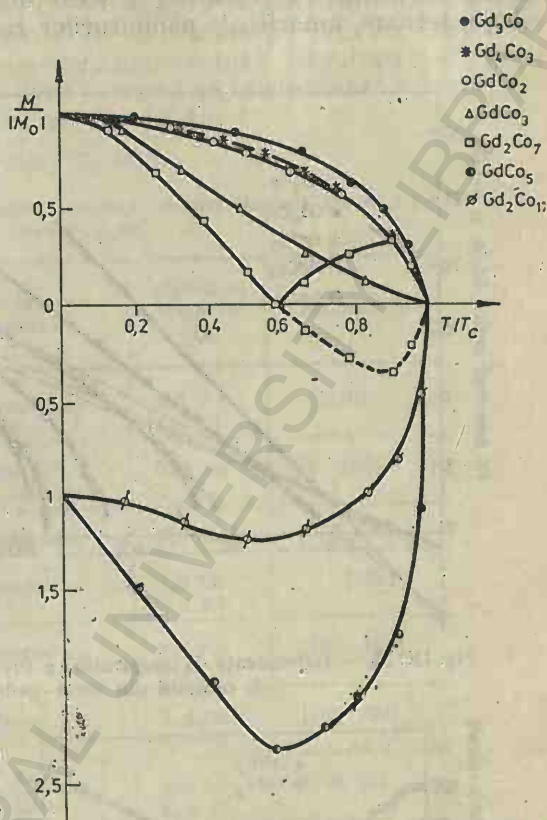


Fig. IX.32. — Dependența de temperatură a magnetizării spontane la compuși intermetalici gadoliniu-cobalt.

aliaje amorse ale pământurilor rare cu elementele de tranziție 3d s-au dovedit ferimagnetice [188].

Interesul prezentat prin eventualele aplicații tehnice, a impulsat dezvoltarea cercetărilor în acest domeniu, un număr însemnat de aliaje, ternare, amorse ale pământurilor rare fiind studiate în prezent.

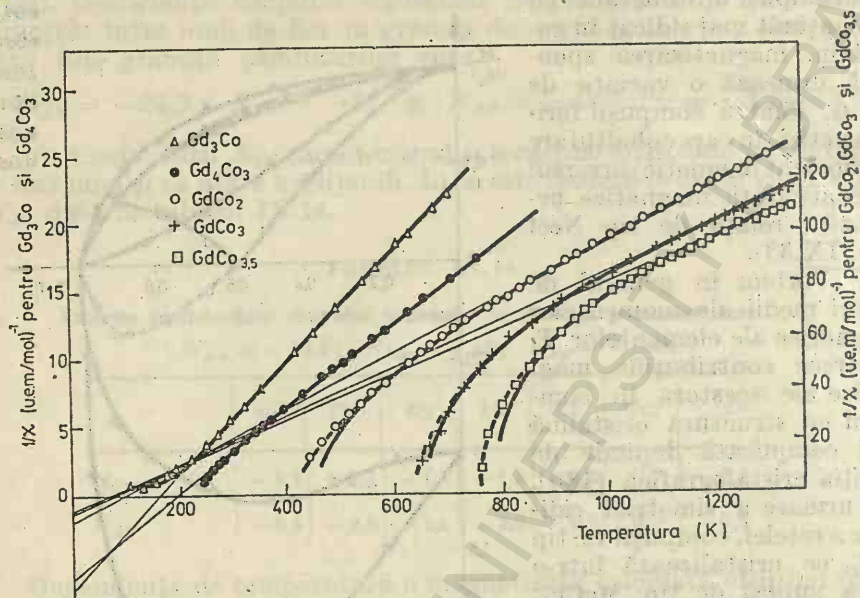


Fig. IX. 33. — Dependenta de temperatură a inversului susceptibilității magnetice la compuși din seria gadoliniu-cobalt.

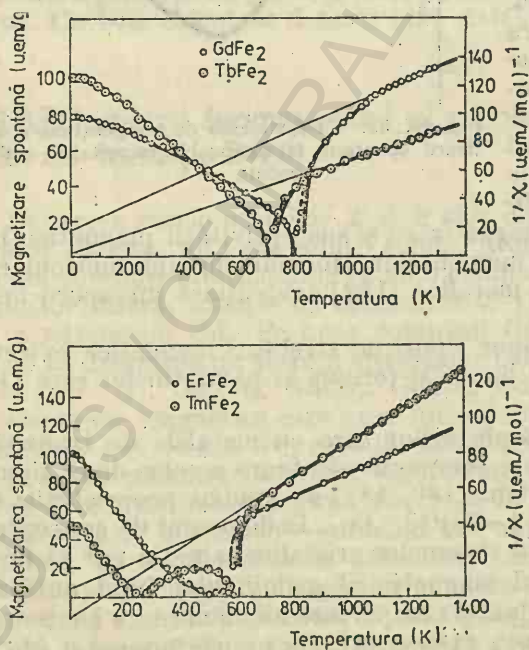


Fig. IX. 34. — Dependenta de temperatură a magnetizării și inversului susceptibilității magnetice la compușii ferimagnetici PFe_2 ($P = \text{Gd, Tb, Er, Tm}$).

IX.10.6. Compuși ai metalelor de tranziție 3d

Datorită faptului că, în general, nu se cunoaște natura interacțiilor de schimb în sistemele metalice, cât și datorită sensibilității momentelor magnetice ale metalelor de tranziție 3d la compoziție și gradul de ordonare, situația în acest caz este oarecum mai confuză. Rezultatele studiilor de difracție de neutroni asupra unor compuși ce cristalizează într-o rețea de tip Cu_3Au sînt prezentate în tabelul IX.15.

* TABELUL IX. 15

Structurile magnetice ale unor compuși ce cristalizează într-o rețea de tip Cu_3Au

Compasul	T_N (K)	Structura magnetică	Momentul magnetic (μ_B)	Bibliografie
Fe_3Pt	—	feromagnetică	3,3 Fe 1,5 Pt	[190]
Mn_3Pt	473 365	complexă triunghiulară	3,0 Mn	[191—193]
Mn_3Rh	855	triunghiulară	3,5 Mn	[192, 194]
Ni_3Mn	—	feromagnetică	3,2 Mn 0,4 Ni	[195]
Pd_3Fe	540	feromagnetică	3,1 Fe 0,4 Pd	[196—198]
Pd_3Mn	170	antifero-	3,8 Mn 0,2 Pd	[199, 200]
Pt_3Cr	—	ferimagnetică	2,6 Cr 0,5 Pt	[196, 201]
Pt_3Fe	170	antifero-	3,4 Fe	[202—204]
Pt_3Mn	300	feromagnetică	3,6 Mn 0,3 Pt	[196—205]
Zn_3Mn	150	antifero-	2,5 Mn	[196]

BIBLIOGRAFIE

1. T. F. CONNOLLY, E. D. COPENHAVER, *Bibliography of Magnetic Materials and Tabulation of Magnetic Transition Temperatures*, Oak Ridge National Laboratory, RMIC, July, 1970.
2. G. C. CARTER, D. J. KAHAN, L. H. BENNETT, J. R. CUTHILL, R. C. DOBBYN, *The NBS Alloy Data Center; Permuted Materials Index*, March, 1971.
3. A. YOSHIMORI, *J. Phys. Soc. Jap.*, **14**, 807 (1959).
4. J. VILLAIN, *J. Phys. Chem. Sol.*, **11**, 303 (1959).
5. R. E. MILLS, *Phys. Rev.*, **145**, 704 (1966).
6. A. W. JOSHI, *Z. Phys.*, **199**, 290 (1967).
7. Z. KALVA, *Czech. J. Phys.*, **B22**, 1056 (1972).
8. I. SYOZI, H. NAKANO, *Progr. Theor. Phys.*, **13**, 69 (1955).

9. L. ONSAGER, Phys. Rev., **65**, 117 (1944).
10. C. N. YANG, Phys. Rev., **85**, 808 (1952).
11. M. HATTARI, A. KATSUSKI, H. NAKANO, I. SYOZI, Progr. Theor. Phys., **34**, 1050 (1965);
Progr. Theor. Phys., **35**, 600 (1966).
12. J. S. SMART, Phys. Rev., **101**, 585 (1956).
13. H. A. BROWN, J. M. LUTTINGER, Phys. Rev., **100**, 685 (1955); Phys. Rev., **104**, 624 (1956).
14. G. S. RUSHBROOKE, P. J. WOOD, Proc. Phys. Soc., **A68**, 1161 (1955); Molecular Physics, **1**, 257 (1958).
15. P. J. WOJCIOWICZ, J. Appl. Phys., **31**, 265S (1966).
16. K. P. SINHA *Magnons and electrons in Crystalline Solids*, IAEA, Vienna, 1973, p. 417.
17. T. A. KAPLAN, Phys. Rev., **86**, 121 (1952).
18. R. WANGSNES, Am. J. Phys., **24**, 60 (1956).
19. J. S. KOUVEL, Phys. Rev., **102**, 1489 (1956).
20. B. N. BROCKHOUSE, H. WATANABE, Phys. Lett., **1**, 189 (1962).
21. B. H. TORRIE, Sol. Stat. Comm., **5**, 715 (1967).
22. K. T. MÖGLESTUE, IAEA Congress of Copenhagen 2, 117 (1968).
23. M. L. GLASSER, F. J. MILFORD, Phys. Rev., **130**, 1783 (1963).
24. H. BOURDONNAY și colab., J. Phys., **32**, C1—1182 (1971).
25. L. NÉEL, Ann. Phys., **3**, 137 (1948).
26. M. NAUCIEL-BLOCH, B. HENNION, G. SARMA, Sol. St. Comm., **3**, 2141 (1970).
27. R. PAUTHENET, Ann. de Physique, **7**, 710 (1952).
28. T. NAGAMIYA, Sol. St. Phys., **20**, 305 (1967).
29. D. P. LAZĂR, E. BURZO, Preprint IFA SR—8, 1974.
30. Y. YAFET, C. KITTEL, Phys. Rev., **87**, 290 (1952).
31. A. HERPIN, *Theorie du Magnetisme*, Paris, 1968, p. 631.
32. Y. Y. LI, Phys. Rev., **101** 1450 (1956).
33. I. DZIALOSHINSKI, J. Phys. Chem. Sol., **4**, 241 (1958).
34. T. MORIYA, Phys. Rev., **120**, 91 și 97 (1960);
T. MORIYA, in *Magnetism*, Ed. G. T. Rado and H. Suhl, Academic Press, Vol. I, p. 85.
35. S. CHIKAZUMI, *Physics of Magnetism*, Wiley, 1964.
36. A. P. CRACKNELL, *Group Theory in Solid State Physics*, Taylor and Francis Ltd., 1975.
37. T. SMITH, Phys. Rev., **8**, 721 (1916);
L. NÉEL, R. PAUTHENET, C. R. Acad. Sci. Paris, **234**, 2172 (1952);
L. NÉEL, Revs. Modern Phys., **25**, 58 (1953).
38. L. MATARRESE, J. W. STOUT, Phys. Rev., **94**, 1792 (1954).
39. A. S. BOROVIK-ROMANOV, M. P. ORLOVA, JETP, **31**, 579 (1956).
40. G. G. SHULL, W. A. STRAUSSER, E. O. WOLLAN, Phys. Rev., **83**, 333 (1951).
B. N. BROCKHOUSE, J. Chem. Phys., **21**, 961 (1953).
41. I. URSU, *Rezonanța electronică de spin*, Editura Academiei, 1965.
42. P. W. ANDERSON, Phys. Rev., **115**, 2 (1959).
43. R. G. SHULMAN, Phys. Rev., **121**, 125 (1961).
44. W. N. HANSEN, M. GRIFFEL, J. Chem. Phys., **30**, 913 (1959).
45. A. S. BOROVIK-ROMANOV, V. I. OZHOGIN, JETP, **39**, 27 (1960).
46. S. V. VONSOVSKI, *Magnetism*, Moskva, 1971, p. 751.
47. T. NAGAMIYA, J. Phys. Radium, **20**, 70 (1959).
48. T. A. KAPLAN, Phys. Rev., **119**, 1460 (1960).
49. D. H. LYONS, T. A. KAPLAN, Phys. Rev., **120**, 1580 (1960).
50. T. A. KAPLAN, K. DWIGHT, D. H. LYONS, N. MENYUK, J. Appl. Phys., **32**, 13S (1961).
51. D. H. LYONS, T. A. KAPLAN, K. DWIGHT, N. MENYUK, Phys. Rev., **126**, 540 (1962).
52. N. MENYUK, K. DWIGHT, D. H. LYONS, T. A. KAPLAN, Phys. Rev., **127**, 1933 (1962).
53. T. A. KAPLAN, E. H. STANLEY, K. DWIGHT, N. MENYUK, J. Appl. Phys., **36**, 1129 (1965).
54. T. NAGAMIYA, J. Appl. Phys., **33**, 1029S (1962).
55. R. J. ELLIOT, in *Magnetism*, Vol. II A, editat de G. T. RADO și H. SUHL, Academic Press, Inc., New York, 1965.
56. B. R. COOPER (Cap. II) in *Magnetic Properties of Rare-Earth Metals*, Ed. R. J. ELLIOT, Plenum Press, 1971.
57. T. NAGAMIYA, J. Appl. Phys., **39**, 373 (1968).
58. W. C. KOEHLER, J. Appl. Phys., **36**, 1078 (1965) și referințele.
59. R. LEMAIRE, J. PIERRE, Rev. Chim. Miner., **10**, 273 (1973).
60. I. POP, *Magnetismul pământurilor rare*, Editura Academiei, 1969.
61. B. COQLIN, J. Phys., **32**, C1—599 (1971).
62. B. BLEANEY, Proc. Roy. Soc., **A276**, 39 (1963).
63. B. LEBECH, B. D. RAINFORD, J. Phys., **32**, C1—370 (1971).

64. R. M. MOON, J. W. CABLE, W. C. KOEHLER, J. Appl. Phys., **35**, 1041 (1964).
65. W. C. KOEHLER, R. M. MOON, J. W. CABLE, H. R. CHILD, AIP. Proc. **5**, 1453 (1972).
66. N. G. NERESON, C. E. OLSEN, G. P. ARNOLD, Phys., Rev., **A135**, 176 (1964).
67. J. W. CABLE, E. O. WOLLAN Phys., Rev., **165**, 733 (1968).
68. J. L. FERON, *Thèse d'Etat*, Université de Grenoble, 1969.
69. R. M. MOON, W. C. KOEHLER, J. W. CABLE, H. R. CHILD, Phys. Rev., **B5**, 997 (1972).
70. R. J. ELLIOT, Phys. Rev., **124**, 346 (1961).
71. K. W. H. STEVENS, Proc. Phys. Soc., **A65**, 209 (1952).
72. T. A. KAPLAN, Phys. Rev., **124**, 329 (1961).
73. S. C. KEETON, T. L. LOUCKS, Phys. Rev., **163**, 672 (1968).
74. W. E. EVANSON, S. H. LIU, Phys. Rev., **178**, 783 (1969).
75. M. NIELSEN, H. B. MOELLER, A. R. MACKINTOSH, J. Appl. Phys., **41**, 1174 (1970).
76. R. M. NICKLOW, N. WAKABAYASHI, M. K. WILKINSON, R. E. REED, Phys., Rev. Lett., **26**, 140 (1971).
77. H. BARTHOLIN, D. BLOCH, J. Phys., **32**, C1-235 (1971).
78. A. HERPIN, P. MERIEL, J. Phys., Radium. **22**, 337 (1961); C. R. Acad. Sci. Paris, **251**, 1450 (1960).
79. U. ENZ, J. Appl. Phys., **32**, 22S (1961).
U. ENZ, Physica, **26**, 698 (1960).
80. T. NAGAMIYA, K. NAGATA, Y. KITANO, Progr. Theor. Phys., **27**, 1253 (1962).
81. Y. KITANO, T. NAGAMIYA, Progr. Theor. Phys., **31**, 1 (1964).
82. B. R. COOPER, R. J. ELLIOTT, S. J. NETTEL, H. SUHL, Phys. Rev., **127**, 57 (1962).
83. B. R. COOPER, R. J. ELLIOTT, Phys. Rev., **131**, 1043 (1963); **153**, 654 (1967).
84. T. A. KAPLAN, Phys. Rev., **116**, 888 (1959).
85. K. NIIRA, Phys. Rev., **117**, 129 (1960).
86. T. KASUYA, *Magnetism*, Vol. II B, Editor G.T. Rado și H. Suhl, Academic Press, 1966.
87. J. SMITH, H. P. J. WIJN, *Ferrites*, Phillips' Technical Library, 1959.
88. W. F. WOLF, Rept. on Progress in Physics, **XXIV**, 212 (1961).
89. T. F. W. BARTH, E. POSNJAK, Z. F. Kristallographic, **82**, 325 (1932).
90. E. F. BERTAUT, J. Phys. Radium., **12**, 252 (1951).
91. L. NÉEL, C.R. Acad. Sci. Paris, **230**, 190 (1950).
92. R. PAUTHENET, C.R. Acad. Sci. Paris, **230**, 1842 (1950).
93. S. ROBERTS, A. VON HIPPEL, J. Appl. Phys., **17**, 610 (1946).
94. J. D. DUNITZ, L. E. ORGEL, J. Phys. Chem. Sol., **3**, 20; 318 (1957).
95. L. NÉEL, Proc. Phys. Soc., **A65**, 868 (1952).
96. E. W. GORTER, Philips Res. Repts., **9**, 295; 321 și 403 (1954).
97. J. M. HASTINGS, L. M. CORLISS, Phys. Rev., **104**, 328 (1956).
98. C. G. SUHL, E. O. WOLLAN, W. C. KOEHLER, Phys. Rev., **84**, 912 (1951).
99. E. PRINCE, Phys. Rev., **102**, 674 (1956).
100. G. E. BACON, F. F. ROBERTS, Acta. Cryst., **6**, 57 (1953).
101. L. M. CORLISS, J. M. HASTINGS, F. G. BROCKMAN, Phys. Rev., **90**, 1013 (1953).
102. P. B. BRAUN, Nature, **170**, 1123 (1952).
103. C. GUILLAUD, J. Phys. Rad., **12**, 239 (1951).
104. C. GUILLAUD, H. CREVEAUX, C.R. Acad. Sci. Paris, **230**, 1458 (1950).
105. J. M. HASTINGS, L. M. CORLISS, Phys. Rev., **126**, 556 (1962).
106. R. PLUMIER, J. Appl. Phys., **39**, 635 (1968).
107. D. E. COX, IEEE, Trans. Magn., **MAG 8**, 161 (1972).
108. N. N. MENYUK, K. DWIGHT, A. WOLD, J. Phys., **25**, 528 (1964).
109. E. PRINCE, Acta, Cryst., **10**, 554 (1957).
110. R. NATHANS, S. J. PICKART, A. MILLER, Bull. Amer. Phys. Soc., **6**, 54 (1961).
111. G. SHIRANE, D. E. COX, S. J. PICKART, J. Appl. Phys., **35**, 954 (1964).
112. G. L. BACCHELLA, M. PINOT, J. Phys., **25**, 35 (1964).
113. H. SHAKED, J. M. HASTINGS, L. M. CORLISS, Phys. Rev., **B1**, 3116 (1970).
114. R. PLUMIER, M. SOUGI, C.R. Acad. Sci. Paris, **B263**, 365 (1969).
115. K. DWIGHT, N. MENYUK, J. FEINLEIB, A. WOLD, J. Appl. Phys., **37**, 962 (1966).
116. E. PRINCE, J. Appl. Phys., **32**, 68S (1961).
117. J. M. HASTINGS, L. M. CORLISS, J. E. GOLDMAN, Pittsburg Diffraction Conf. 1954.
118. B. BOUCHER, R. BUHL, M. PERRIN, J. Appl. Phys., **39**, 632 (1968).
119. B. BOUCHER, R. BUHL, M. PERRIN, J. Phys. Chem. Sol., **32**, 1471 (1971).
120. B. BOUCHER, R. BUHL, M. PERRIN, J. Appl. Phys., **40**, 1126 (1969).
121. B. BOUCHER, R. BUHL, M. PERRIN, J. Appl. Phys., **42**, 1615 (1971).
122. B. BOUCHER, R. BUHL, M. PERRIN, J. Phys. Chem. Sol. **31**, 363 (1970).
123. G. COLOMINAS, V. V. QUI, E. F. BERTAUT, Bull. Soc. Tr. Mineral Cryst., **90**, 109 (1967).
124. J. M. HASTINGS, L. M. CORLISS, J. Phys. Chem. Sol., **29**, 9 (1968).
125. R. PLUMIER, M. SOUGI, C.R. Acad. Sci. Paris, **B263**, 1549 (1969).

126. C. COLOMINAS, *Phys. Rev.*, **153**, 558 (1967).
127. R. PLUMIER, *J. Phys.*, **27**, 213 (1966).
128. W. L. ROTH, *J. Phys.*, **25**, 507 (1964).
129. W. L. ROTH, *J. Phys. Chem. Sol.*, **25**, 1 (1964).
130. B. BOUCHER, A. OLES, *J. Phys.*, **27**, 51 (1966).
131. V. ADELSKÖLD, *Ark. Kemi. Min. Geol.*, **12A**, 1 (1938).
132. F. BERTAUT, A. DESCAMP, R. PAUTHENET, *J. Phys. Rad.*, **20**, 404 (1959).
133. J. J. WENT, G. W. RATHENAU, E. W. GORTER, G. W. VAN OOSTERHOUT, Philips Tech. Rev., **13**, 194 (1952).
134. H. B. G. CASIMIR și colab., *J. Phys. Red.*, **20**, 360 (1959).
135. G. ALBANESE, M. CARBUCICCHIO, A. DERIN, *Nuovo Cimento*, **15B**, 147 (1973).
136. F. FUCHIKAMI, *J. Phys. Soc. Jap.*, **20**, 760 (1965).
137. K. H. STEWART, *Proc. Inst. Electr. Eng. (London)*, Part 2, **97**, 121 (1950).
138. P. B. BRAUN, *Philips Resp. Repts.* **12**, 491 (1957).
139. E. F. BERTAUT, F. FORRAT, *J. Appl. Phys.*, **29**, 247 (1958).
140. W. H. CLOUD, *Phys. Rev.*, **111**, 1046 (1958).
141. T. J. SWOBODA, J. D. VAUGHAN, R. C. TOOLE, *J. Phys. Chem. Sol.*, **5**, 293 (1958).
142. K. KNOX, S. GELLER, *Phys. Rev.*, **110**, 771 (1958).
143. L. M. CORLISS, J. M. HASTINGS, R. NATHANS, G. SHIRANE, *J. Appl. Phys.*, **36**, 1099 (1965).
144. L. M. CORLISS, J. M. HASTINGS, J. E. GOLDMAN, *Phys. Rev.*, **93**, 893 (1954).
145. R. M. MOON, *J. Appl. Phys.*, **41**, 883 (1970).
146. R. E. NEWNHAM, J. H. FANG, R. P. SANTORO, *Acta. Cryst.*, **17**, 240 (1964).
147. G. SHIRANE, S. J. PICKART, R. NATHANS, Y. ISHIKAWA, *J. Phys. Chem. Sol.*, **10**, 35 (1959).
148. G. SHIRANE, S. J. PICKART, Y. ISHIKAWA, *J. Phys. Soc. Jap.*, **14**, 1352 (1959).
149. D. E. COX, W. J. TAKEI, G. SHIRANE, *J. Phys. Chem. Sol.*, **24**, 405 (1963).
150. E. F. BERTAUT, *Proc. Int. Conf. Magnetism*, Nottingham, 1964, p. 516.
151. N. MENYUK, K. DWIGHT, *J. Phys. Chem. Sol.*, **25**, 1031 (1964).
152. M. A. GILLES, S. GELLER, *J. Phys. Chem. Sol.*, **10**, 187 (1959).
153. G. MENZGER, *Z. Kristallography*, **69**, 300 (1929).
154. H. S. YODER, M. L. KEITH, *Amer. Mineralogist*, **36**, 519 (1951).
155. F. BERTAUT, F. FORRAT, C. R. Acad. Sci. Paris, **242**, 382 (1956).
156. S. GELLER, M. A. GILLES, *Acta. Cryst.*, **239**, 797 (1957).
157. M. A. GILLES, S. GELLER, *Phys. Rev.*, **110**, 73 (1958).
158. S. GELLER, *J. Appl. Phys.*, **31**, 305 (1960).
159. D. S. MCCLURE, *J. Phys. Chem. Sol.*, **3**, 311 (1957).
160. R. PAUTHENET, C. R. Acad. Sci. Paris, **242**, 1859 (1956).
161. R. ALÉONARD, J. C. BARBIER, R. PAUTHENET, C.R. Acad. Sci. Paris, **242**, 2531 (1956).
162. F. BERTAUT, F. FORRAT, A. HERPIN, P. MERIEL, C.R. Acad. Sci. Paris, **243**, 898 (1956).
163. A. HERPIN, W. KOEHLER, P. MERIEL, C.R. Acad. Sci. Paris, **251**, 1359 (1960).
164. R. PAUTHENET, *Ann. de Phys.*, **3**, 424 (1958).
165. R. ALÉONARD, *J. Phys. Chem. Sol.*, **15**, 167 (1960).
166. L. NÉEL, *J. Phys. Rad.*, **12**, 258 (1951).
167. K. N. R. TAYLOR, *Adv. Phys.*, **20**, 55 (1971).
168. W. E. WALLACE, *Rare-Earth Intermetallics*, Academic Press, Inc., New York, 1973.
169. J. J. RHYNE, T. R. MCGUIRE, *IEEE Trans. Mag.*, **MAG 8**, 105 (1972).
170. E. BURZO, *St. Cerc. Fiz.*, **25**, 425 și 595 (1973).
171. E. BURZO, *Lecție invitată, Simpozionul de Fizica metalelor, Zloty-Potok, Polonia, 1975*
Preprint IFA SR-14
172. H. R. KIRCHMAYR, C.A. POLDY, *Int. J. Magnet.*, **3**, 1 (1978).
173. R. LEMAIRE, D. PACCARD, *Bull. Soc. Miner. Cryst.*, **90**, 311 (1967).
174. K. H. BUSCHOW, *Repts. Progr. Phys.*, **40**, 1179 (1977).
175. Y. KHAN, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **23**, 425 (1974).
176. F. J. A. DEN, BROEDER, K. H. J. BUSCHOW, *J. Less. Comm. Met.*, **29**, 65 (1972).
177. Y. KHAN, D. FELDMANN, *J. Less Comm. Met.*, **31**, 211 (1973).
178. R. LEMAIRE, *Cobalt*, **32**, 133 și 33, 201 (1966).
179. E. BURZO, *Phys. Rev.*, **B6**, 2882 (1972).
180. M. SIMMONS, J. M. MOREAU, W. J. JAMES, F. GIVORD, R. LEMAIRE, *J. Less. Comm. Met.*, **30**, 75 (1973).
181. E. BURZO, *Zeit. angew. Phys.*, **32**, 127 (1971).
182. E. BURZO, *Proc. Xth Rare-Earth Research Conf.*, Carefree, Arizona, p. 96-104 (1973).
183. D. GIGNOUX, *Thèse d'Etat*, Université de Grenoble, 1973.
184. C. S. CARGILL, *AIP Conf. Proc.*, **18**, 631 (1973).

185. J. J. RHYNE, S. J. PICKART, H. A. ALPERIN, AIP Conf. Proc., **13**, 563 (1973).
186. L. J. TAO, R. J. GAMBINO, S. KIRKPATRICK, J. J. CUOMO, H. LILIENTHAL, AIP Proc., **13** (1973).
187. L. J. TAO, S. KIRKPATRICK, J. R. GAMBINO, J. J. CUOMO, Sol. St. Comm., **13**, 1491 (1973).
- 188. K. LEE, N. HEIMAN, *Proc. 20th Conf. on Magnetism and Magnetic Materials*, San Francisco, 1974.
189. J. OREHOTSKY, K. SCHROEDER, J. Appl. Phys., **43**, 2413 (1972).
190. E. KREN, P. SZABO, Sol. Stat. Comm., **3**, 371 (1965).
191. E. KREN, G. KADAR, L. PAL, P. SZABO, J. Appl. Phys., **38**, 1265 (1967).
192. E. KREN, G. KADAR, L. PAL, J. SOLYOM, P. SZABO, Phys. Lett., **20**, 331 (1966).
193. M. WUTTING, Z. Angew. Math. Phys., **16**, 535 (1965).
194. J. S. KOUVEL, J. S. KASPER, *Proc. Int. Conf. Magnetism*, Nottingham, 1964, p. 169.
195. A. PAOLETTI, F. P. RICCI, L. PASSARI, J. Appl. Phys., **37**, 3236 (1966).
196. S. J. PICKART, R. NATHANS, J. Appl. Phys., **33**, 1336 (1962).
197. J. W. CABLE, E. O. WOLLAN, W. C. KOEHLER, Phys. Rev., **A138**, 755 (1965).
198. G. SHIRANE, R. NATHANS, S. J. PICKART, H. A. ALPERIN, *Proc. Int. Conf. Magnetism*, Nottingham, 1964, p. 223.
199. J. W. CABLE, E. O. WOLLAN, W. C. KOEHLER, H. R. CHILD, Phys. Rev., **128**, 2118 (1962).
200. E. KREN, G. KADAR, L. PAL, J. Appl. Phys., **41**, 941 (1970).
201. J. S. PICKART, R. NATHANS, J. Appl. Phys., **34**, 1203 (1963).
202. G. E. BACON, J. CRANGLE, *Proc. Roy. Soc.*, **A272**, 387 (1963).
203. V. V. KELAREV, V. V. KLUŠIN, B. G. LIAŠENKO, FMM **17**, 136 (1964).
204. E. KREN, P. SZABO, T. TARNOCZI, Sol. Stat. Comm., **4**, 31 (1966).
205. B. ANTONINI, F. LUCARI, F. MENZINGER, A. PAOLETTI, Phys. Rev., **187**, 611 (1969).

EMIL BURZO

FIZICA FENOMENELOR MAGNETICE

PHYSICS OF MAGNETIC PHENOMENA

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE
ROMÂNIA, 1980,

(Abstract)

Vol. II

This second volume examines the magnetic properties of ordered materials. Chapter VII deals with the analysis of magnetic behaviour of ferromagnetic materials. The existing models are synthesized and discussed in a unified conception, evidencing also the common features and the conditions which determine the same behaviour. Using the localized description the magnetic behaviour is analysed both as a result of direct exchange (the Heisenberg hamiltonian) and by means of conduction electrons (RKKY interactions). Starting from the Heisenberg-type exchange hamiltonian, various approximations are presented, the first being the Ising model. Another class of approximations analyses the magnetic interactions between a small number of spins, while the effect of the exchange interactions with the remainder of the crystal is considered under the form of an effective field, selfconsistently determined. In this class of approximation, the molecular field model, the Oguchi model, constant coupling approximation and the Bethe-Peierls-Weiss method are presented. The magnetic behaviour around the Curie temperature is analysed using the series expansion method. In the low temperature range the author discusses the prediction of the spin wave model. Next, the approximate solution of the Heisenberg hamiltonian by using the Green function method is presented. The magnetic order as a result of indirect exchange by means of conduction electrons is reviewed. The band model as well as these using both band and localized features are discussed. Introducing the concept of virtual bound state, the magnetic behaviour of dilute alloys is summarized. The Kondo effect, spin-glasses, micromagnets and spin fluctuation model are discussed as well as the model considering the fluctuating ionic states. The magnetic properties of metallic solid solutions are analysed by coherent potential approximation and also by local environment model. Finally, the connections between the various descriptions are emphasized.

Chapter VIII discusses the antiferromagnetic behaviour. The localized models start from the Heisenberg, RKKY exchange or superexchange hamiltonians, but the minimum energy of the system corresponds in this

case to an antiferromagnetic alignment of sublattice magnetizations. Next, the molecular field model as well as the descriptions using the effective field concept are given. Then, the spin wave model and the Green function method are extended to antiferromagnetic materials. The author analyses the superexchange mechanism and the conditions in which either ferromagnetic or antiferromagnetic order are predicted. The indirect exchange mechanism is also described. The author presents the band analyses of antiferromagnetism as the Stoner model, spin density wave and the Hubbard model. The metamagnetic behaviour is analysed in the molecular field approximation. Finally, the author gives a synthesis of the magnetic properties of the most representative antiferromagnetic materials.

Chapter IX examines the complex magnetic structures. It is emphasized that the type of magnetic order and the sublattice division are determined by the minimum of crystal energy for the given system of magnetic interactions. Then, the magnetic behaviour of ferrimagnetic, triangular, helical and other types of magnetic structures are analysed. Finally, the magnetic properties of representative materials showing complex magnetic structures are reviewed.

Throughout the book the author uses the international system of units.

CONTENTS

VII. MODELS IN FERROMAGNETISM

VII. 1.	General problems	10
VII. 2.	The Heisenberg exchange hamiltonian	14
VII. 3.	The Ising model	21
VII. 4.	Molecular field model	24
VII. 4.1.	Molecular field	24
VII. 4.2.	Thermal variation of molecular field coefficients	33
VII.5.	Methods for determining the magnetic properties using the effective field concept	35
VII.6.	Spin waves	38
VII.6.1.	Phenomenological description of spin waves	38
VII.6.2.	Semiclassical theory of spin waves	39
VII.6.3.	The Holstein — Primakoff analysis	40
VII.6.4.	Thermal variation of magnetization and specific heat	45
VII.6.5.	Higher order corrections	47
VII.6.6.	Interactions between spin-waves	47
VII.6.7.	Renormalization of spin waves	49
VII.6.8.	Comparison with experimental data	52
VII.7	Series expansion method	52
VII.8	The Green function method	56
VII.9	Indirect interactions by means of the conduction electrons	61
VII.9.1.	The s - $d(f)$ interaction hamiltonian	61
VII.9.2	The RKKY-type interactions	63
VII.9.3	Exchange integral	69
VII.10	Band model of ferromagnetism	69
VII.10.1	General problems	69
VII.10.2.	The Stoner model for ferromagnetism	70
VII.10.3	The Hubbard model	89
VII.10.4	Spin waves in metallic systems	93
VII.10.5	Experimental results. The Slater-Pauling curve.	95
VII.11.	Models involving band and localized features	99
VII.12.	Magnetic properties of dilute alloys : The Friedel, Anderson and Wolff models	104
VII.12.1	Dilute magnetic alloys	104
VII.12.2	The Friedel model	105
VII.12.3	The Wolff model	115
VII.12.4	The Anderson model	116
VII.12.5	Comparison between models	121
VII.13	The Kondo effect	123
VII.13.1	General problems	123
VII.13.2	The s — d exchange hamiltonian in the second order Born approximation	125
VII.13.3	Relation between the Anderson and Kondo hamiltonian	130
VII.13.4	Methods to eliminate the divergence at low temperatures	131
VII.13.5	Ground state	133
VII.13.6	Experimental results	135
VII.14	Spin fluctuations	144

VII.14.1	Phenomenological model	144
VII.14.2	Localized spin fluctuations	148
VII.14.3	Homogeneous spin fluctuations in actinides intermetallic compounds	153
VII.15	The configuration-based approach	154
VII.16	Spin glasses. Metamagnets	159
VII.17	Coherent potential approximation	167
VII.17.1	General considerations	167
VII.17.2	Coherent potential	168
VII.17.3	Single-band model	171
VII.17.4	Applications to the study of binary alloys	174
VII.17.5	Studies made by using the CPA model	178
VII.18	Local environment model	179
VII.19	General observations concerning the models in ferromagnetism	182
	References	184
VIII.	ANTIFERROMAGNETISM	
VIII.1	Antiferromagnetic order	194
VIII.2	Molecular field model of antiferromagnetism	196
VIII.2.1	The two sublattices Néel antiferromagnet	197
VIII.2.2	Cubic antiferromagnetic structures	205
VIII.2.3	A more general model of antiferromagnetism in molecular field approximation	207
VIII.3	Models in antiferromagnetism based on effective field concept	210
VIII.4	Series expansion method	214
VIII.5	Solutions of the Heisenberg hamiltonian at the low temperatures. Spin waves	216
VIII.5.1	Semiclassical model of spin waves.	217
VIII.5.2	Quantum theory of spin waves	220
VIII.5.3	Specific heat at constant volume and sublattice magnetization	225
VIII.6	The Green function method	228
VIII.7	The Ising model	233
VIII.8	Superexchange mechanisms. The Van-Vleck model	234
VIII.9	Other models in describing the superexchange mechanism. The Anderson model	241
VIII.9.1	The Anderson model of superexchange	241
VIII.9.2	Recent developments of superexchange models	252
VIII.10.	Antiferromagnetism in $s-d(f)$ model	254
VIII.11	Band models of antiferromagnetism	257
VIII.11.1.	Spin density wave	257
VIII.11.2.	Stoner model	260
VIII.11.3.	Antiferromagnetism in Hubbard model	263
VIII.12	Metamagnetism	264
VIII.13	Antiferromagnetic materials	271
VIII.13.1	Antiferromagnetic insulators	272
VIII.13.2	Antiferromagnetic metals and alloys	275
VIII.12.3	Rare-earth antiferromagnetic compounds	278
VIII.13.4	Uranium antiferromagnetic compounds.	278
VIII.13.5	Amorphous antiferromagnets	279
	References	280
IX.	COMPLEX MAGNETIC STRUCTURES	
IX.1	Introduction	287
IX.2	Methods for determining the magnetic structure.	288
IX.3	Some methods for solving the Heisenberg hamiltonian	291

IX.3.1.	The Green function method	292
IX.3.2	The Ising model for ferrimagnetism	292
IX.3.3	The Bethe — Peierls — Weiss method for ferrimagnetism	293
IX.3.4	The series expansion method for ferrimagnetism	294
IX.4	Spin waves in ferrimagnetic materials and helicoidal spin structures	296
IX.4.1	Spin waves in ferrimagnetic systems	296
IX.4.2	Spin waves in helicoidal magnetic structures	300
IX.5	The Néel model for ferrimagnetism	304
IX.6	Triangular magnetic structures	311
IX.7	Weak ferromagnetism	316
IX.7.1	Phenomenological description	316
IX.7.2.	Antisymmetric exchange interactions	317
IX.7.3	Magnetic behaviour of weak ferromagnets	321
IX.8	Helicoidal configurations	326
IX.9	Magnetic properties of rare-earth metals	327
IX.10	Representative magnetic materials	338
IX.10.1.	Compounds having spinellic structure	338
IX.10.2	Hexagonal ferrites	345
IX.10.3	Magnetic structures of some compounds crystallizing in hematite or ilmenite-type structure	349
IX.10.4	Garnets	351
IX.10.5	Ferrimagnetic rare-earth-3d transition metals compounds	356
IX.10.6	The 3d transition metal compounds	359
	References	359

Redactor: EUGEN MARINEANU
Tehnoredactor: FELICIA BOLOGAN

Bun de tipar 7-I-1981. Format 16/70×100. Coli de
tipar 23.

(C.Z. pentru biblioteci mari 538(021) = 59
(C.Z. pentru biblioteci mici :538



c. 762 Întreprinderea poligrafică Informația
str. Brezoianu nr. 23—25,
București

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BIBLIOTECĂ DE ÎNȘĂȘĂRI	
BIBLIOTECĂ DE ÎNȘĂȘĂRI	
acm	24 lei